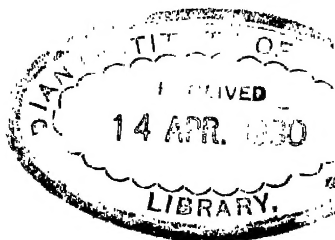
Analyse der Azofarbstoffe

Von

Dr. sc. techn. A. Brunner
dipl. Ing.-Chem.

Mit 5 Textabbildungen und 3 Tafeln





Berlin
Verlag von Julius Springer
1929

Druck von Julius Beltz in Langensalza.

Vorwort.

In dem Laboratorium der Technisch-Chemischen Abteilung der Eid genössischen Technischen Hochschule sind in den letzten Jahren ein Anzahl von Arbeiten über Analyse von Azofarbstoffen unternomme worden. Es sind dies die Dissertationen der Herren Dr. W. A. Gallup A. Peter, H. Mayer, M. Wegmann, H. Hauser und E. Ziegler welche auszugsweise in den „Künstlichen organischen Farbstoffen“ vo H. E. Fierz-David veröffentlicht wurden (S. 666—689).

Auf Veranlassung von Herrn Professor Fierz-David habe ich e unternommen, diese Daten zusammenzustellen und durch eigene Unter suchungen so weit wie möglich zu vervollständigen. Meine Unter suchungen befassen sich in erster Linie mit der Bestimmung der Spalt produkte der Benzolpolyamine, der Aminooxynaphthoesäurearylamid und einiger J-Säure-derivate. Im Laufe der Arbeit wurde es als wün schenswert gefunden, noch weitere Daten zu sammeln, welche die Identi fizierung der wichtigeren Monoamine der Benzol- und Naphthalinreih ermöglichen. Es wurden daher die zugänglichen Amine in den Krei der Untersuchung gezogen und es ist mir eine angenehme Pflicht, hie besonders des wertvollen Beistandes von Herrn Prof. Dr. F. M. Row (The University of Leeds) zu gedenken, der mir seine große Sammlun von Monoazofarbstoffen behufs spektroskopischer Untersuchung freund lichst zur Verfügung stellte.

Zum Schlusse möchte ich meinem Lehrer Herrn Professor Dr. H. E Fierz-David meinen herzlichen Dank für seine Anregungen und di weitgehende Unterstützung aussprechen, durch welche diese Zusammen stellung erst ermöglicht wurde.

Zürich, im Sommer 1929.

A. Brunner.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

1. Definition und Darstellung von Azofarbstoffen.

Die Azofarbstoffe können allgemein nach folgendem Schema formuliert werden:



$$A - N = N - B,$$

wobei die Azogruppe N = N zwei größere Atomkomplexe A und B, die gleich oder verschieden sein können, miteinander verbindet. Damit ist nicht gesagt, daß sämtliche Substanzen, die eine Azogruppe enthalten, Azofarbstoffe seien, sondern es müssen nach der Theorie von Witt[1] noch bestimmte Gruppen, Auxochrome oder Hilfsfarbenträger in einem oder beiden der Reste A und B enthalten sein. Durch den Eintritt solcher Gruppen erhält das Molekül neben erhöhter Farbigkeit auch textilfärberische Eigenschaften, wodurch erst das Produkt großes technisches Interesse gewinnt. Ob die Witt'sche Theorie zutreffend ist oder nicht, sei dahingestellt; die Eigenschaften und das Verhalten der Azofarbstoffe lassen sich damit zur Hauptsache befriedigend erklären.

Azofarbstoffe können auf Grund verschiedener Reaktionen hergestellt werden, doch ist besonders eine derselben von Bedeutung, die Kupplungsreaktion nach Peter Griess. Man läßt Diazokörper auf Amine oder Phenole oder deren Derivate einwirken, wobei das dem Diazoniumsalz zugrunde liegende Amin Diazokomponente, das mit diesem gekuppelte Amin oder Phenol Kupplungskomponente geheißen wird.

Daneben sind noch technisch wichtig die Kondensation von o-Diketonen mit Arylhydrazinen, entdeckt von J. H. Ziegler[2] bei seiner ersten Tartrazinsynthese, und die merkwürdige Darstellung der Farbstoffe vom Typus des Naphthamingelb N oder Chloramingelb M, die man erhält durch Oxydation von Dehydrothioarylaminsulfosäuren mit Hypochlorit[3]. Ob in diesem Falle gewöhnliche Azofarbstoffkonstitution vorliegt, ist allerdings nicht bewiesen, jedoch sehr wahrscheinlich, obgleich mit den sonst üblichen Reduktionsmitteln keine Spaltung eintritt.

---

[1] Ber. 9 (1876), 522; 21 (1888), 325.
[2] D. R. P. 34 294, Frdl. I, 558 (1885).
[3] D. R. P. 65 402, Frdl. III, 752 (1891).

2. Entwicklung der Azofarbstofftechnik.

Die Darstellung der Azofarbstoffe nahm ihren Ursprung in der deckung der Diazoverbindungen durch Peter Griess[1] im Jahre Gleichzeitig, aber unabhängig voneinander, haben er und Mèı folgenden Jahre den ersten Azofarbstoff, das Aminoazobenzol ent 1863 ist das Bismarckbraun, dargestellt von C. Martius, g worauf dann ein Stillstand eingetreten ist. Erst 1875/76 haben und Caro das Chrysoidin erhalten, und um dieselbe Zeit sind die Vertreter der Naphthalinazofarbstoffe aufgetaucht. Hand in mit diesen Entdeckungen sind die Benzol- und Naphthalinde intensiv studiert worden, wodurch die fast unbeschränkten Varia möglichkeiten geschaffen wurden. Durch Einführung weiterer gruppen wurde die Farbenskala vervollständigt und auch die heiten sind besser geworden. Die Entdeckung der Benzidinfarben Böttiger im Jahre 1884 hat der Azochemie einen neuen Impuls ge indem nun Farbstoffe hergestellt werden konnten, mit denen Baumwolle auf die denkbar einfachste Weise färben kann.

Die moderne Echtheitsbewegung hat an der Bedeutung der farbstoffe nicht viel geändert. Einerseits braucht man immer Produkte, von denen keine großen Echtheiten verlangt werden anderseits verfügt man heute über Azofarbstoffe, wie die Benz und -echt-, die Naphthol AS-, die Chrombeizenfarbstoffe u. a. n den Ansprüchen vollauf genügen.

Laut Schultz und Julius gehören über die Hälfte der Farb deren Konstitution bekannt ist, der Gruppe der Azofarbstof Dazu kommt noch die Unmenge der unbekannten Produkte, d den Azofarbstoffen besonders zahlreich sind. Es sollen heute 1000 verschiedene Azofarbstoffe unter über 3000 Namen im H sein, deren Produktion ungefähr $\frac{1}{4}$ des Wertes der gesamten Farl produktion ausmacht[2].

3. Bedeutung der Analyse.

Angesichts dieser verwirrenden Fülle ist heute gar nicht dar denken, einen Farbstoff nach seinen äußeren Eigenschaften zu id zieren. Anfänglich war es wohl nur die wissenschaftliche Frage der Konstitution der neuen Körper, die aus bekannten Aus materialien hergestellt wurden, die zu Analysen führte. In d Sinne müssen die ersten Versuche von Witt, Griess, A. W. Hof u. a. gedeutet werden. Durch die Übertragung der Farbstoffdarst aus den wissenschaftlichen Laboratorien in die Fabrikationsräum

[1] Ann. 121 (1862), 257; 137 (1866), 39.
[2] Fierz-David, Künstl. Organ. Farbstoffe, S. 109. Berlin: Julius Spring

schiedener Firmen wurde daraus eine Konkurrenzfrage. Sobald Konstitution der Handelsmarken nicht mehr aus den rasch zunehn den Patentschriften herausgelesen werden konnte, mußten neue W gesucht werden. Zuerst genügte es vielleicht noch, einige Reaktio zu machen und die färberischen Eigenschaften zu untersuchen, a heute ist es mit wenig Ausnahmen unmöglich, in der Unmasse Patentschriften auf diese Weise sich zurecht zu finden. Es hilft da die vollständige Analyse weiter, die allerdings zuerst auf die spezie Verhältnisse zugeschnitten werden mußte. Verschiedene Farbenfabril sollen vollständige Analysenmethoden ausgearbeitet haben, doch fin sich darüber aus leicht erklärlichen Gründen nichts veröffentlicht. A auch an Hand von „Spalttabellen" ist es oft sehr schwer oder f nicht möglich, gewisse Produkte zu erkennen.

(Die vorliegende Arbeit macht auch durchaus nicht den Anspru darauf, daß man ihr folgend analytisch die Konstitution aller Azofa stoffe bestimmen könne. Hat sie aber einen Weg gewiesen, der im a gemeinen ohne große Schwierigkeiten zum Ziele führt, so ist ihr Zwe erfüllt.)

4. Qualitative Analyse[1].

Statt einen Farbstoff direkt mit Hilfe einer vollständigen Analy durch Abbau zu bestimmen, ist es meistens sehr vorteilhaft, zuerst ein orientierende Vorversuche zu machen. Es sind dieselben Proben, d Arthur Green in seinem Buche „Analysis of Dyestuffs[2]" niedergele hat. Green benützt sie zur Untersuchung von Farbstoffen sowohl a der Faser als in Substanz. Dieselben Methoden findet man auch : „Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse" von Paul Ruggl der den Analysengang von Green übernommen hat.

Ist der Handelsname des zu untersuchenden Farbstoffes bekann so ergeben sich daraus oft die färberischen Eigenschaften. Im Zweife falle geben z. B. die Färberzeitung von Lehne oder die Tabellen v Schultz und Julius oder der Colour Index Auskunft über vie Handelsmarken. Durch Probefärbungen auf verschiedenen Textilfase kann übrigens das färberische Verhalten in kurzer Frist bestimmt we den. Wird ein Farbstoff durch Kochen mit Hydrosulfit bleibend entfärb so enthält er Azogruppen. Green und Ruggli führen nun verschiede Farben- und Fällungsreaktionen durch, auf Grund deren sie die Far stoffe identifizieren. Es ist ohne weiteres klar, daß diese Methode wen zuverlässig ist, und auf Neuerscheinungen gar nicht anwendbar is

[1] Dieses und die folg. Kapitel der Einleitung gelten nicht nur in bezug a die Azofarbstoffe, sondern auch für die ganze übrige Farbenchemie.

[2] Erschienen bei Ch. Griffin & Co. Ltd. London 1915.

[3] Erschienen bei J. F. Bergmann, München 1925.

Für die quantitative Analyse ist die Prüfung auf Einheitl keit sehr wichtig. Man bläst zu diesem Zwecke eine kleine Menge] stoff gegen ein befeuchtetes Filtrierpapier oder gegen eine mit koı trierter Schwefelsäure getränkte Tonplatte, doch versagt diese Met sehr oft, z. B. wenn die Mischungen durch Eindampfen von vers denen Farbstofflösungen gewonnen werden. Eine Trennung läßt oft durch fraktionierte Lösung mit verschiedenen Lösungsmitteln d führen, fraktionierte Ausfärbung durch mehrere nacheinander folg Nachzüge (unter Umständen auf verschiedene Fasern), oder durch tionierte Adsorption an Kaolinpulver. Sehr elegant ist die Method Kapillaranalyse nach Goppelsröder[1], der lange Streifen von Fil papier mit dem unteren Ende in die Lösungen eintaucht, wobei im von Gemischen die verschiedenen Farbstoffe verschieden hoch iı Kapillaren des Papiers aufsteigen. Die spektroskopische Methode f sich im nächsten Kapitel beschrieben.

5. Spektroskopische Untersuchung nach Formanek.

Ruggli unterscheidet in seinem Buche drei verschiedene Prüfuı die chemische, die färberische und die physikalische. Auf Grunc zwei ersteren hat Green seinen Analysengang aufgebaut, die let ist hauptsächlich von Formanek und Grandmougin einerseits von Hartley anderseits zu einer Analysenmethode ausgearbeitet wo: Sie beruht auf der Bestimmung der Lage der Streifen, die im Spek durch eine Farbstofflösung erzeugt werden. Hartley macht zu di Zwecke eine photographische Aufnahme des Spektrums, während manek und Grandmougin mit dem Auge beobachten und an Skala direkt die betreffenden Wellenlängen ablesen. Durch Einfüh von Spektroskopen mit verschiebbarem Spektrum, deren Beschrei man im allgemeinen Teil (S. 16) findet, ist die Bestimmung nach F manek und Grandmougin zu einer raschen und praktischen Met geworden. Wertvoll ist sie hauptsächlich durch das reichhaltige bellenwerk[2]. An Hand desselben ist es nicht schwer, einen Farb zu identifizieren, sofern er überhaupt in den Tabellen aufgeführ Durch Abweichungen in den Ablesungen darf man sich nicht abschre lassen, da die Werte ja nicht streng physikalisch gewonnen weı sondern mit Hilfe des stark subjektiven Auges. Es ist deshalb meiner Erfahrung am günstigsten, wenn man das zu bestimmende dukt mit den Farbstoffen vergleicht, die nach den Tabellen von] manek am besten damit übereinstimmen. Die subjektiven Fehler

[1] F. Goppelsröder, Kapillaranalyse, Basel 1901 und 1907.

[2] „Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopis Wege" von J. Formanek, E. Grandmougin und J. Knop. 2. Aufl. Berlin: J Springer 1908/26/27.

dann beim unbekannten Farbstoff wie beim Vergleichsprodukt die selben, so daß sie sich aufheben.

Aber nicht nur Identifizierungen kann man auf diese Weise durch führen, sondern auch Reinheitsbestimmungen. Durch Verunreinigungen können die Banden verwaschen oder gar verdeckt werden. Dies variiert natürlich stark mit dem spezifischen Lösungsvermögen des Lösungsmittels in bezug auf den Farbstoff und die Beimengungen. In konzentrierter Schwefelsäure sind die Spektren vom Reinheitsgrade meistens mehr oder weniger unabhängig, in Wasser oder organischen Lösungsmitteln spielt die Reinheit eine größere Rolle. Auch Mischungen können als solche erkannt werden, indem reine, einheitliche Produkte ganz bestimmte Kombinationen von Absorptionsbanden hervorrufen.

Stimmen die Absorptionsbanden mit keinem Beispiel in den Tabellen von Formanek überein, so kann man doch wenigstens herauslesen, mit welchem Typus der zu bestimmende Farbstoff verwandt ist. Die Konstitution von solchen oder ganz neuen Produkten kann aber im allgemeinen nur durch Methoden ermittelt werden, die das Molekül abbauen oder sonst weitgehend verändern.

Die Ostwaldsche Farbenbestimmung kommt für Analysen nicht in Frage, dagegen leistet sie dem Koloristen vorzügliche Dienste.

6. Die Patentliteratur.

Ist die Konstitution eines Farbstoffes zu bestimmen, so ist es zweckmäßig, zuerst die Patentliteratur zu studieren. In der Färberzeitung von Lehne werden die Neuerscheinungen besprochen, so daß dadurch der ungefähre Zeitpunkt der Patentnahme gegeben ist. Allerdings sind nicht alle Farbstoffe patentiert, oder sie können unter einen Anspruch fallen, dessen Anmeldung schon 10 Jahre, oder noch mehr zurückliegen mag.

Wie jede Zeit ihre Kleidermode hat, so haben auch die Farbenchemiker ihre Mode. Immer wieder kommt es vor, daß irgendein genialer Erfinder ein neues Gebiet eröffnet, das dann sofort von einer ganzen Reihe von Chemikern bearbeitet wird. An Hand der Patentsammlung von Friedländer ist es nicht schwer, diese verschiedenen Strömungen herauszulesen. Im Diazobrillantscharlach 3B extra z. B., dessen Analyse weiter hinten beschrieben ist, wurde zum vornherein irgendeiner der von Bayer patentierten Abkömmlinge der Aminonaphtholsulfosäure 2, 5, 7 (I-Säure) vermutet, weil um jene Zeit (1904) eine sehr große Zahl von I-Säurefarbstoffen patentiert wurde.

Sehr oft kommt es auch vor, daß das Patent in Deutschland aus irgendwelchem Grunde versagt wird, daß es aber in anderen Staaten erteilt wird. Es genügt deshalb nicht, nur das Werk von Friedländer

zu studieren, sondern es müssen auch die Patentschriften der üb: Länder damit verglichen werden. Interessant sind vor allem Schweizer Patente. Im Gegensatz zu Deutschland und anc Staaten kann in der Schweiz nur die einzelne Verbindung und nich allgemeine Verfahren geschützt werden, weshalb jedes einzelne Be Gegenstand eines Patentes ist. Aus finanziellen Gründen werden (in der Schweiz meistens nur die interessantesten Kombinationen Patent angemeldet, während in den D. R. P. oft gerade die wic sten Beispiele nicht aufgeführt sind. Nach Ablauf der Schutzfri scheinen oft die gleichen Farbstoffe in den Musterkarten von an Firmen, woraus wieder auf das Einreichedatum des Patentes geschl werden kann.

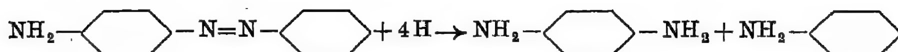
Allgemeiner Teil.

I. Spaltungsmethoden.

1. Allgemeines, Chemismus, Versuche vor Witt (1888).

Infolge der sehr komplizierten Isomerieverhältnisse erlaubt uns die elementare Zusammensetzung eines Azofarbstoffes keinen großen Einblick in dessen Strukturformel. Trotzdem bietet die Ausführung einer Elementaranalyse vor der reduzierenden Spaltung große Vorteile, da aus dem Verhältnis von Schwefel zu Stickstoff z. B. meistens schon die Anzahl der Azo- und Sulfogruppen bestimmt werden kann. Es werden dadurch sofort viele Kombinationen ausgeschaltet, so daß das Gebiet, auf dem die Strukturformel gesucht werden muß, bedeutend eingeschränkt wird.

Die Konstitutionsaufklärung wird bedeutend erleichtert dadurch, daß der Abbau immer nach dem gleichen Prinzip ausgeführt werden kann. Entsprechend der Reduzierbarkeit des Azobenzols zu zwei Molekülen Anilin haben schon Peter Griess und C. Martius[1] den ersten Azofarbstoff, das Aminoazobenzol, reduktiv gespalten und dabei neben Anilin p-Phenylendiamin erhalten.



Die Spaltung läßt sich allgemein folgendermaßen formulieren:



$$R - N = N - Rx + 4\,H = R\,NH_2 + NH_2Rx, \quad x = NH_2,\ OH,\ NHR \text{ usw.},$$

wobei die Diazokomponente RNH_2 als solche, die Kupplungskomponente Rx um eine Aminogruppe bereichert zurückerhalten wird.

A. W. Hofmann[2] hat bei der Untersuchung des Chrysoidins dasselbe mit Schwefelammon im Bombenrohr erhitzt. Er wäre aber kaum zum Ziel gelangt, wenn er nicht durch Synthese das Chrysoidin identifiziert hätte, denn er erhielt bei seiner Reduktion nur „Phenylendiamin". Richtig ausgeführt wurde die Reduktion wenig später durch O. N. Witt[3] mit Zinkstaub und Salzsäure. Er erhielt als Reduktionsprodukte Anilin und 1, 2, 4-Triaminobenzol, womit die Konstitutionsfrage erledigt war.

[1] Monatsberichte der Berliner Akademie 1865, 633.

[2] Ber. 10 (1877), 213, 388.

[3] Ber. 10 (1877), 654, 350.

Nach derselben Methode wurde die p, p'-Azobenzoldisulfosäure aufg klärt von C. Laar[1], während H. Limprecht[2] und P. Rodatz[3] d Azobenzoldisulfosäuren durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossen Rohr auf 150° aufspalteten. P. Griess[4] hat das Sulfochrysoidin m Zinn und Salzsäure reduziert, und mit demselben Reduktionsmittel h auch Janowsky[5] gearbeitet. Neben der Konstitutionsaufklärung i die Reduktion von Azofarbstoffen häufig zur Darstellung von Poly minen oder Aminophenolen benützt worden, so z. B. von C. Liebe mann[6].

Die Reduktion von Kongorot hat O. N. Witt[7] mit Zink und Amm niak ausgeführt, aber nicht mit durchschlagendem Erfolg, denn n dank der verhältnismäßig einfachen Verhältnisse ist es ihm gelunge aus den „hoffnungslosen Schmieren" die beiden Komponenten zu is lieren. Witt hat erkannt, daß mit zunehmender Zahl von Azofar stoffen das Bedürfnis nach einer allgemeinen Methode immer größ werde, und ihm gebührt das Verdienst, eine solche geschaffen zu habe

2. Die Reduktion mit Zinnsalz.

Witt[8] hat sich davon überzeugt, daß die sonst beliebten Zinkstau Ammoniak-Reduktionen für Azofarbstoffe ungeeignet sind, überhau alle Reduktionsmethoden, die in alkalischer Lösung ausgeführt werde Als zweckmäßig hat er Zinnsalz, gelöst in konzentrierter Salzsäure, g funden. Wird dasselbe nicht in allzu großem Überschuß angewende so tritt am Ende der Reduktion keine Ausscheidung von Zinndoppe salzen ein. Als geeignete Konzentration gibt er an: 40 g Zinnsalz, gelö in 100 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19. 6 ccm einer solche Lösung entsprechen 2 g Zinnsalz. Die Reduktion führt er so aus, da er 1 g des von allen Beimengungen befreiten Farbstoffes in 10 cc siedenden Wassers löst und dann 6 ccm der erwähnten Zinnsalzlösun zufügt. Genügen 10 ccm Wasser nicht zum Lösen des Farbstoffes, s gibt er mehr Wasser zu bis zur vollständigen Lösung, nie hat er ab mehr als die zwanzigfache Menge gebraucht. Auf Hinzufügen des Zin salzes entfärbt sich die Lösung in kürzester Zeit, und je nach der Natur d Reduktionsprodukte scheiden sich dieselben aus oder bleiben in Lösun

Witt hat die Derivate von Naphtholen und Naphthylaminen sow von einigen Sulfosäuren derselben, die alle auskristallisierten oder sic durch Kochsalz oder Salzsäure fällen ließen, hergestellt und beschrieben Die Diazokomponente, die meistens in Lösung bleibt, hat er außer ach

[1] Ber. 14 (1881), 1930. [2] Ber. 15 (1882), 1155.
[3] Ann. 215 (1882), 213. [4] Ber. 15 (1882), 2196.
[5] Ber. 15 (1882), 2577; Monatshefte f. Chemie V (1884), 159; X (1889), 59
[6] Ber. 14 (1881), 1310. [7] Ber. 19 (1886), 1719. [8] Ber. 21 (1888), 346

gelassen. Will man beide, oder bei Polyazofarbstoffen alle Komponenten gewinnen, dann muß man das Zinn aus der Lösung entfernen, damit man eindampfen kann. Die Fällung desselben mit Schwefelwasserstoff hat den Nachteil der sehr lästigen Schwefelausscheidung, dagegen hat sich die elektrolytische Abscheidung des Zinns als sehr vorteilhaft erwiesen. Nach der Entzinnung kann man im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eindampfen, ohne daß man befürchten muß, daß anorganische Beimengungen die Aufarbeitung stören.

Man scheint allerdings nach dieser Methode nicht in allen Fällen die erwarteten Spaltprodukte zu erhalten. So hat Jacobsen[1] mit einer Reihe von Mitarbeitern gezeigt, daß aus gewissen Benzol-azo-Benzolverbindungen durch Reduktion mit Zinnsalz Benzidin- und Semidinderivate gebildet werden. In der technischen Praxis wird dieser Fall allerdings kaum auftreten, da die Strukturverhältnisse der Handelsazofarbstoffe nur in ganz wenigen Kombinationen, deren Zusammensetzung übrigens bekannt sein dürfte, so einfache sind, daß Benzidin- oder Semidinumlagerungen stattfinden können.

3. Die Reduktion mit Hydrosulfit.

E. Grandmougin[2] hat, um die etwas umständliche Entzinnung der Reduktionslaugen zu umgehen, Natriumhydrosulfit konz. als Reduktionsmittel vorgeschlagen. In der Tat läßt sich damit die Reduktion in sehr kurzer Zeit durchführen. Man streut Hydrosulfit Pulver in kleinen Portionen in die siedende, neutrale oder schwach alkalische Lösung des Farbstoffes ein, bis eben Entfärbung eintritt. Ist der Farbstoff in Wasser unlöslich, dann kann man auch in alkoholischer Lösung arbeiten. Ein Überschuß an Hydrosulfit ist zu vermeiden, da sonst beim nachherigen Ansäuern Schwefelausscheidung eintreten kann. Fallen die Spaltprodukte beim Erkalten nicht aus, so können sie durch Zusatz von Säuren oder Kochsalz oder irgendwelchen anderen Reagentien gefällt werden. Flüchtige Basen werden am besten mit Wasserdampf abgetrieben, oder dann mit Äther extrahiert.

Die reduzierende Wirkung des Natriumhydrosulfites in Gegenwart von Azokörpern läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken



$$Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O = 2\,NaHSO_3 + 2\,H,$$

wie von H. Franzen und P. Stieldorf[3] eindeutig gezeigt worden ist.

Auch diese Methode scheint ihre Ausnahmen zu haben, denn Grandmougin[4] selbst schreibt: „Es muß darauf hingewiesen werden, daß

---

[1] Ber. 26 (1893), 688; Ber. 27 (1894), 2700; Ber. 28 (1895), 2541; Ann. 287 (1895), 97.

[2] Ber. 39 (1906), 2494. [3] Journ. f. pr. Chemie 76 (1907), 467.

[4] Journ. f. pr. Chemie 76 (1907), 124.

auch mit der Hydrosulfitmethode nicht immer die erwarteten Spaltprodukte erhalten werden, sondern daß mitunter nur teilweise Reduktion zu Hydrazokörpern stattfindet, oder wie im Falle von o-Nitroazoverbindungen sich Azimidoxyde bzw. Azimide bilden[1]".

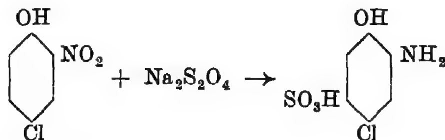
Auch das Arbeiten in neutraler oder schwach alkalischer Lösung ist nicht immer günstig, da sich z. B. Polyamine der Benzolreihe oder Di- und Triaminonaphtholsulfosäuren in alkalischer Lösung außerordentlich rasch oxydieren. Zudem kann die Zahl der Komponenten nicht gut bestimmt werden, da man infolge der anorganischen Reste, die vom Hydrosulfit herrühren, immer verunreinigte Eindampfrückstände erhält.

4. Die Reduktion mit Jodwasserstoff.

Aus neuerer Zeit stammt die Empfehlung von Jodwasserstoffsäure zur Reduktion von Azofarbstoffen durch Rich. Meyer[2]. Ausgehend von den guten Erfolgen bei der Spaltung von sauren Anthrachinonfarbstoffen vom Typus des Alizarincyaningrüns hat er das Verfahren auch auf Azofarbstoffe übertragen. Rich. Meyer mischt den Farbstoff mit soviel rauchender Jodwasserstoffsäure, daß sich der Brei eben noch gut rühren läßt, und erhitzt zum Sieden. Nach einigen Minuten wird die Masse dünnflüssig und die Spaltung ist beendet. Durch Zugabe von schwefliger Säure wird das entstandene Jod zu Jodwasserstoff reduziert und kann durch Abrauchen mit Salzsäure entfernt werden. In einigen Fällen ging allerdings die Spaltung nicht glatt, da das freiwerdende Jod auf die Spaltprodukte oxydierend einwirkt. Durch Zusatz von Alkohol werden diese Nebenreaktionen aber behoben. Rich. Meyer sieht den Vorteil seiner Methode hauptsächlich in der Abwesenheit von anorganischen Salzen. Durch die schweflige Säure gelangt aber doch Schwefelsäure in die Lösung, so daß man kaum zur Trockene eindampfen kann.

Sehr gute Dienste leistet diese Methode in etwas abgeänderter Form zur Untersuchung von Farbstoffen vom Typus des Naphthamingelb N oder Chloramingelb M und von Lackfarbstoffen. Die Naphthamingelb, die man durch Oxydation von Dehydrothioarylaminsulfosäuren erhält, lassen sich nur spalten durch Erhitzen mit rauchender Jodwasser-

[1] Bemerkenswert ist auch die Beobachtung von Gindraux, daß aus Nitrokörpern durch Reduktion mit Hydrosulfit Aminosulfosäuren entstehen können, z. B.



[2] Ber. 53 (1920), 1265.

stoffsäure im Bombenrohr auf 230°[1]. Zweckmäßig gibt man noch etwas roten Phosphor zu, um das freiwerdende Jod wieder zu Jodwasserstoffsäure zu reduzieren. Ebenso lassen sich Lackfarbstoffe, die man in den zur Reduktion gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht lösen kann, auf diese Weise glatt reduzieren. Die Sulfogruppen werden dabei abgespalten und die Basen werden als solche oder in Form ihrer Jodhydrate erhalten.

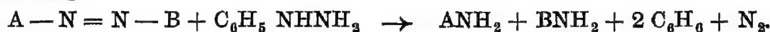
5. Einige weitere Methoden.

In der Literatur findet man noch eine Reihe von weiteren Vorschlägen, die aber nicht von Bedeutung sind. Der Vollständigkeit halber seien sie hier ebenfalls angeführt.

C. F. Boehringer und Söhne haben in den D. R. P. 121835[2] und 123813[3] die elektrolytische Reduktion von Azofarbstoffen patentiert. Sie fügen zu der aus einer salzsauren Lösung des Farbstoffes bestehenden Kathodenflüssigkeit eine kleine Menge elektrolytisch gefällten, pulverförmigen Zinns zu. Dieses reagiert mit der Salzsäure unter Reduktion der Azogruppe. Das sich bildende Zinnchlorür wird sofort wieder elektrolytisch abgeschieden. Aus der entzinnten Lösung werden nach dem Vorschlag der Patentnehmer die Spaltprodukte durch Sättigen mit Salzsäuregas gefällt.

Hubbuch und Lowy[4] reduzieren in sodaalkalischer Lösung an einer Quecksilberkathode bei 95° und einer Stromdichte von 0,885 Amp/qdm.

R. Walther[5] hat das Phenylhydrazin als Reduktionsmittel untersucht und damit auch einfache Azokörper glatt reduzieren können. Unabhängig von ihm haben G. Oddo und E. Puxeddu[6] Oxyazoverbindungen mit Phenylhydrazin gespalten und dabei besonders reine Spaltprodukte erhalten. Die Reduktion verläuft nach folgender Gleichung.



$$A - N = N - B + C_6H_5\,NHNH_2 \rightarrow ANH_2 + BNH_2 + 2\,C_6H_6 + N_2.$$

Man erhitzt ein Gemisch der theoretischen Mengen, wobei gegen 110° die Reaktion einsetzt, unter Temperatursteigerung auf 180—200° einige Minuten ziemlich stürmisch verläuft und dann wieder nachläßt. Das Benzol geht zum größten Teil mit dem Stickstoff weg, und zurück bleiben die Spaltprodukte in „bemerkenswerter Reinheit".

Diese Ausführung der Reduktion mag bei einfachen Azokörpern günstig sein, ob sie jedoch bei den sulfurierten Polyazofarbstoffen auch

[1] H. Hauser, Diss. E. T. H. Zürich 1928, Helv. Chem. Acta 1928, 204.
[2] Friedländer VI (1900), 68. [3] Friedländer VI (1900), 70.
[4] Trans. amer. electrochem. Soc. 55 (1929), C. 1929 I, 2181.
[5] Journ. f. pr. Chemie 53 (1896), 433. [6] Ber. 38 (1905), 2753.

noch so glatt verläuft, mag bezweifelt werden. Möglicherweise leiste sie gute Dienste zur Reduktion von Lackfarbstoffen.

Zum Schlusse sei noch eine Methode angeführt, die weniger de Analyse als der technischen Darstellung von Aminoderivaten dient A. Cobenzl[1] beschreibt die technische Darstellung von z. B. p-Amino diphenylamin aus dem Orange IV (aus Diazosulfanilsäure und Diphenyl amin) durch Reduktion mit Natriumpolysulfid. Zu der heißen Lösung des Farbstoffes in Wasser gibt er eine kochende Lösung von 12 Teilen Schwefelblumen, 70 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 5 Teilen Natriumhydroxyd in 120 Teilen Wasser. Nach 6stündigem Kochen sol die Reduktion beendet sein.

6. Partielle Reduktion[2].

Die Reduktion von Polyazofarbstoffen kann so vor sich gehen, daß entweder alle Azogruppen gleichzeitig reduziert werden, oder daß ein Disazofarbstoff z. B. zuerst vollständig in einen Monoazofarbstoff und die dritte Komponente gespalten wird. Wäre letzteres der Fall, so müßte es möglich sein, von einem Dis- oder Trisazofarbstoff die Anfangs- oder Endkomponente abzuspalten und für sich zu bestimmen. Das Resultat der Versuche ist folgendes:

Von gewissen Polyazofarbstoffen kann man durch sehr sorgfältige Reduktion mit verdünnter Hydrosulfitlösung, die man in die kochende, konzentrierte Farbstofflösung unter mechanischem Rühren eintropfen läßt, eine Endkomponente abspalten. Ein Farbenumschlag findet aber nicht statt, sondern ein Farbenübergang, so daß man kein Maß hat, wieviel Reduktionsmittel zugesetzt werden muß. Auch wird immer, ausgehend von einem Trisazofarbstoff, neben dem hauptsächlich vorhandenen Disazofarbstoff in der mit Kochsalz versetzten Reduktionslösung der Monoazofarbstoff beobachtet, trotzdem noch unveränderter Trisazofarbstoff da ist. Identifizierung des einen der Spaltprodukte ist daher nur möglich, wenn es sich vor dem anderen durch besondere Löslichkeiten auszeichnet[3].

Sehr oft beobachtet man überhaupt keine partielle Reduktion, da die Lösungen bis zur vollständigen Entfärbung ihre Nuance beibehalten. Es scheint, daß der Reduktionsvorgang stark von den Auxochromen abhängig ist. Die partielle Reduktion kommt deshalb als allgemeine Methode nicht in Frage und liefert nur in Ausnahmefällen verwertbare Resultate.

---

[1] Chem. Zeitg. 1915, 859.

[2] Siehe auch F. M. Rowe und C. Levin, Journ. Soc. Dyers and Colour. 1924, 219, Reduktion von Rouge de St. Denis.

[3] Siehe Reduktion von Polarrot G, S. 108.

7. Die Reduktionskinetik.

H. Goldschmidt und A. Braanaas[1] haben die Kinetik des Reduktionsvorganges untersucht, speziell unter Anwendung von Zinnhalogenüren als Reduktionsmittel. Sie haben gefunden, daß die Reduktion in allen Fällen eine bimolekulare Reduktion sei, da die Geschwindigkeit der Zinnkonzentration proportional ist. Sie nehmen an, daß die Azogruppe in zwei Stufen reduziert wird, in einer ersten bis zur Hydrazoverbindung[2], in der zweiten unter Aufspaltung derselben



$$A-N=N-B+2\,H \longrightarrow A-NH-NH-B \quad (I)$$
$$A-NH-NH-B+2\,H \longrightarrow A-NH_2+B-NH_2 \quad (II).$$

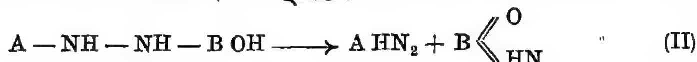
Die Geschwindigkeit der Reaktion (I) kann gemessen werden, diejenige der Reaktion (II) ist nach ihrer Ansicht unendlich groß. Immer steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Chlorjonenkonzentration. Nimmt die Geschwindigkeit aber rascher als proportional der Chlorjonenkonzentration zu, so nehmen die Autoren eine Additionsverbindung der Salzsäure an den Farbstoff an. Je nach der Natur der Auxochrome ist der Einfluß der Chlorjonenkonzentration verschieden. Mit Zinnbromür im Vergleich zu Zinnchlorür wird die Reduktion rascher zu Ende geführt.

Diese Resultate stimmen mit den Erfahrungen im allgemeinen überein. In allen Fällen, wo die Reduktion in verdünnter Salzsäure nur langsam vor sich geht, kann sie in konzentrierter Salzsäure rasch und glatt durchgeführt werden. So bekommt man bei der Reduktion von Pyrazolonfarbstoffen nur dann schöne Spaltprodukte, wenn man in ungefähr 30 prozentiger Salzsäure arbeitet, wie A. Peter[3] gezeigt hat.

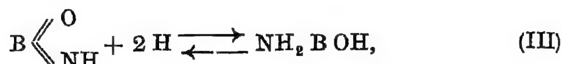
J. B. Conant und M. F. Pratt[4] haben die Reduktion elektrometrisch verfolgt. Sie nehmen folgendes Reaktionsschema an:



$$A-N=N-B\,OH+2\,H \rightleftarrows A-NH-NH-B\,OH \quad (I)$$



$$A-NH-NH-B\,OH \longrightarrow A\,HN_2+B\langle{}^{O}_{HN} \quad (II)$$



$$B\langle{}^{O}_{NH}+2\,H \rightleftarrows NH_2\,B\,OH, \quad (III)$$

in dem Reaktion (I) schnell verläuft und reversibel ist, Reaktion (II) hingegen irreversibel ist und langsam verläuft im Vergleich mit (I) und (III). Diese geht sehr rasch und vollständig.

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie 96 (1920), 180.

[2]) H. Th. Bucherer und E. Hoffmann haben beobachtet, daß durch Kochen von Resorcingelb mit Bisulfit eine N-Sulfosäure der Hydrazoverbindung entsteht, die mit Alkali teilweise wieder gespalten werden kann. Kocht man längere Zeit mit Bisulfit, so wird die Azogruppe ganz aufgespalten, J. pr. Ch. 121 (1929), 122.

[3] Diss. E. T. H. Zürich, 1926. [4] C. 1926, IV. 2591.

Conant und Pratt haben gezeigt, daß die Verdünnung im wesent lichen für die Geschwindigkeit der irreversibeln Reaktion (II) nich von Bedeutung ist, und somit eine monomolekulare Reaktion die Ge schwindigkeit des ganzen Systems beherrscht. Im Gegensatz zu Gold schmidt und Braanaas haben sie mit allen möglichen Reduktions mitteln gearbeitet und immer vollständige Spaltung festgestellt. Vor Reduktionsmittel, das heißt von dessen Reduktionspotential ist di Geschwindigkeit der Reaktion I abhängig. Im Gleichgewicht Azc Hydrazokörper kommt es nach Feststellung der Autoren hauptsächlic auf die Natur des aromatischen Kerns, der die Hydroxylgruppe trägt, ar

8. Maßanalytische Bestimmung von Azofarbstoffen.

Auf Grund der Reduktion ist es möglich, die Azogruppe quantitati zu bestimmen, und auf diese Weise wenigstens das Molekulargewich zu ermitteln. Limpricht[1] reduziert mit einer gemessenen Meng Zinnchlorür und titriert den Überschuß mit Jodlösung zurück.

Edm. Knecht und Eva Hibbert[2] haben Titantrichlorid vor geschlagen, das auch von W. C. Holmes[3] empfohlen wird. E. Grand mougin und E. Havas[4] titrieren mit einer Lösung von Natrium hydrosulfit, die jedesmal frisch hergestellt werden muß. Wilheln Siegmund[5] hat durch Zusatz von Aceton und Ammoniak eine länger Zeit haltbare Hydrosulfitlösung hergestellt, mit welcher er Azofarb stoffe, Nitrofarbstoffe und Triphenylmethanfarbstoffe reduziert.

9. Die nitrierende Spaltung.

Die Spaltung mit Salpetersäure wurde erstmals von Meldola unc Morgan[6] beschrieben und später wieder von O. Schmidt[7] aufgegriffen Man behandelt die Farbstoffe mit roter rauchender Salpetersäure ir der Kälte, wobei im allgemeinen die Diazokomponente als Diazonium- nitrat zurückerhalten wird und aus der Kupplungskomponente eir nitriertes Derivat entsteht. Spaltung tritt immer ein, wenn die auxo- chrome Amino- oder Oxygruppe in p-Stellung, nur in gewissen Fällen, wenn sie in o-Stellung zur Azogruppe sich befindet. Schmidt hat nur ganz einfache Kombinationen untersucht und auch da noch oft Ver- brennung von Phenolen und Diazotierung von Aminen beobachtet.

---

[1] Ber. 11 (1878), 35.
[2] Ber. 36 (1903), 166, 1549 und New Reduction Methods in Volumetric Analysis. Longmanns, Green & Co., London 1918.
[3] C. 1926 IV, 2227.
[4] Chem. Zeitg. 36 (1912), 1167.
[5] Monatshefte f. Chemie 33 (1912), 1431.
[6] Trans. Chem. Soc. 55 (1864), 608.
[7] Ber. 38 (1905), 3201, 4022.

Diese Methode kommt daher gar nicht in Betracht für Farbstoffe aus Naphthylaminen, Naphtholen und Aminonaphtholen, deren Nitroderivate infolge der vielen Isomeren noch besonders schwer zu identifizieren wären. Normale Spaltderivate erhält man aus den einfachen Benzol-azo-Benzolkörpern, aus denen bei der Spaltung mit Zinnchlorür eventuell Benzidin- oder Semidinabkömmlinge entstehen können. Neuerdings haben F. M. Rowe und C. Levin[1] die nitrierende Spaltung ausgearbeitet für die Bestimmung von β-Naphthol- und Naphthol AS-Farbstoffen und von Permanentgelben.

10. Die Spaltung durch Halogene.

Ausgehend von der nitrierenden Spaltung hat M. P. Schmidt[2] gefunden, daß auch Chlor, Brom und Unterchlorige Säure schon in der Kälte Spaltung herbeiführen. Schmidt nimmt an, daß primär ein Chlormolekül sich an die Doppelbindung anlagere. Er hat z. B. aus p-Oxyazobenzol Phenyldiazoniumchlorid und Trichlorphenol erhalten.

II. Charakterisierung der Spaltprodukte.

A. Allgemeines.

1. Das Prinzip.

Die Schwierigkeiten der Analyse von Azofarbstoffen liegen nicht bei der Spaltung selbst, sondern bei der Charakterisierung der Spaltprodukte. Der zum Teil sehr unbeständige Charakter derselben sowie die außerordentlich vielfältigen Isomerieverhältnisse bedingen, daß man mit den üblichen Methoden der organischen Analyse nicht auskommt. O. N. Witt[3] war der erste, der die Spaltprodukte der zu jener Zeit bekannten Naphthalinazofarbstoffe untersucht und beschrieben hat. Zu ihrer Bestimmung hat er Löslichkeiten, Kondensation mit o-Diketonen und Oxydation zu Naphthochinonen herangezogen. Diese Methoden sind auch von Green übernommen worden, der noch einige Farbreaktionen hinzugefügt hat.

Es ist aber meistens nicht möglich, zwei Isomere nur durch Beobachtung von Farbreaktionen mit dem bloßen Auge auseinander zu halten. Es wurde daher das Spektroskop[4] zu Hilfe gezogen, mit dem man auch kleine Nuancenverschiebungen feststellen und mit Zahlen

---

[1] Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists 1924, 218; 1926, 205.
[2] Journ. f. pr. Chemie 85 (1912), 235. [3] Ber. 21 (1888), 3468.
[4] H. E. Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, 641 und verschiedene Diss. E. T. H. Zürich 1926/28.

belegen kann. Es wurden immer, wenn Spaltprodukte, wie im Falle von Sulfosäuren, nicht durch Schmelzpunkte charakterisiert werden können, farbige Derivate hergestellt und von diesen die Absorptionsbanden bestimmt. Aber auch die unsulfurierten Monoamine wurden in Azofarbstoffe übergeführt und deren Spektrum aufgenommen, da man nie zu viele Anhaltspunkte zur Identifizierung hat. Auch ist die spektroskopische Bestimmung so rasch und leicht auszuführen, daß sie sich als Kontrolle immer lohnt und zur Orientierung gute Dienste leistet. Sehr oft hat man nur Spuren von Substanzen oder wenige Tropfen einer Lösung derselben zur Verfügung. Dann ist es wohl schwierig oder unmöglich, den Schmelzpunkt zu bestimmen, nicht aber, einen Azofarbstoff herzustellen. Ist man nach Durchführung aller dieser Proben immer noch nicht sicher, dann behilft man sich am besten mit einer Elementaranalyse.

In dieser Arbeit kann es sich selbstverständlich nicht darum handeln, sämtliche Zwischenprodukte und deren Derivate der Azofarben zu beschreiben, sondern es sind nur die wichtigsten aufgeführt, die übrigen müssen mittels der üblichen Methoden der organischen Chemie identifiziert werden.

2. Kurze Anleitung zur Handhabung des großen Gitterspektroskops von Zeiß.

(Von Dr. E. Wanner, Geigy-Basel.)

Diese ist aus dem Werk „Künstliche organische Farbstoffe“ von H. E. Fierz-David[1] übernommen, in der Annahme, daß in der vorliegenden Arbeit eine Beschreibung des Instrumentes, ohne das diese nicht denkbar wäre, erwünscht ist.

Als Literatur ist hauptsächlich J. Formanek: „Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege“ anzugeben, welchem folgende Ausführungen entnommen und zweckentsprechend zusammengestellt wurden.

Das in den Abbildungen 1 und 2 dargestellte Instrument besteht im wesentlichen aus einem Dreifuß, auf welchem der Oberteil des Apparates mit Kollimator *C* und Fernrohr *T* montiert und durch Schraube *D* fixiert wird. Auf dem schrägen Arm *X* ruht festgelagert der Kollimator *C*. Der um *A* drehbare Arm *Y* trägt das bewegliche Fernrohr *T*. Arm *Z*, festgelagert, nimmt die Mikrometereinrichtung *G* auf. Der Kollimator *C* besitzt an seinem äußern Ende den symmetrischen Spaltkopf *Sp*, der mit einer Mikrometertrommel *M*, einer Spaltblende *SpB* und einem Vergleichsprisma versehen ist, welch letzteres durch Hineinstoßen oder Herausziehen des Knopfes *VP* ein- oder ausgeschaltet werden kann. Eingeschaltet, wird die untere Hälfte des Gesichtsfeldes beim Beobachten durch eine zweite Lichtquelle beleuchtet, die senkrecht zur Kollimatorachse aufgestellt ist, und die kleine rechteckige Öffnung *BO* (der Spaltblende *SpB* gegenüber) bestrahlt. Durch diese

[1] Band III der Technologie der Textilfasern, herausgegeben von R. O. Herzog, Berlin: Julius Springer, 1926.

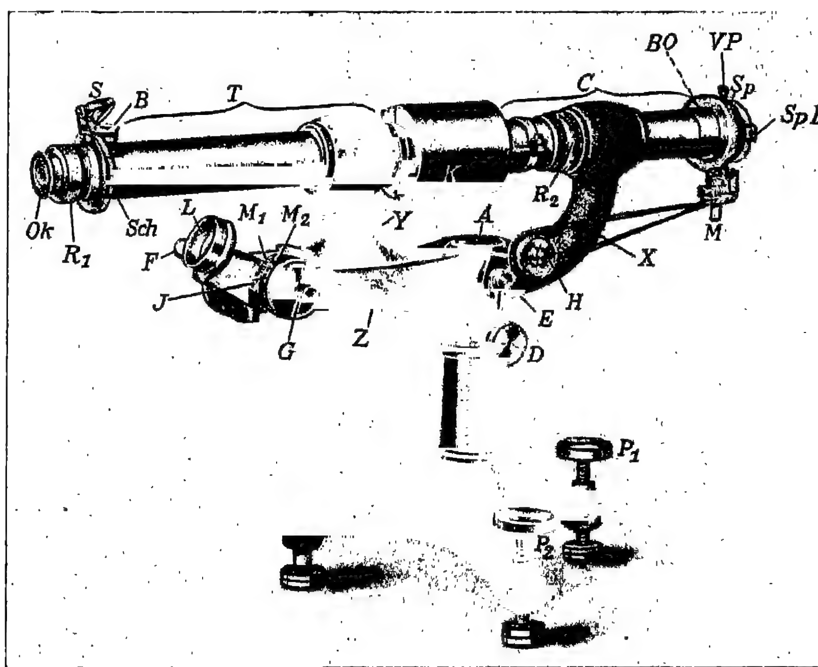

BO
VP
Sp
Spl
C
S
B
T
R2
Ok
R1
Sch
L
M1
M2
Y
A
M
X
F
J
G
Z
E
H
D
P1
P2

Abb. 1.

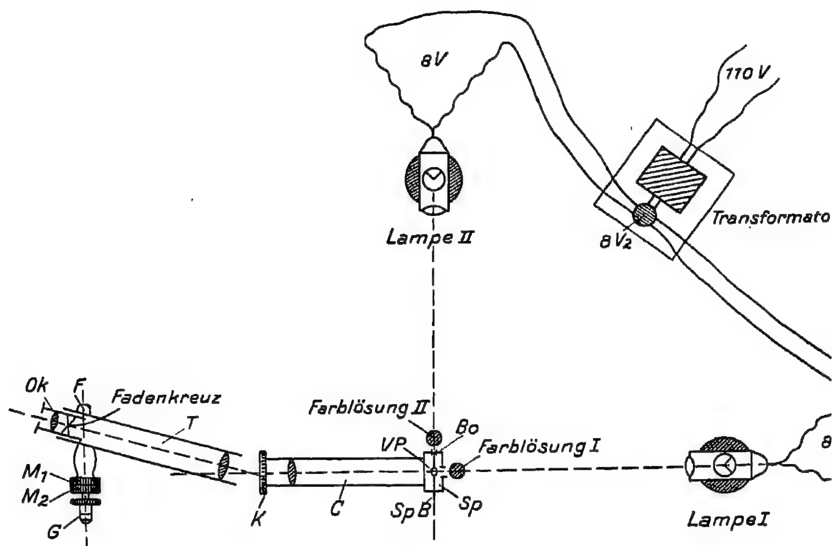

8V
110 V
Transformato
Lampe II
8 V2
Ok
F
Fadenkreuz
T
Farblösung II
Bo
VP
Farblösung I
M1
M2
G
K
C
SpB
Sp
Lampe I

Abb. 2.

Einrichtung ist man in der Lage, zwei Lösungen spektroskopisch miteinander vergleichen zu können. An der Mikrometertrommel *M* ist die Spaltöffnung in 0,01 mm ablesbar. Durch die Ferneinstellung *H*, welche in *E* montiert ist, kann die Spaltöffnung während des Beobachtens bequem variiert werden[1].

Der symmetrische Präzisionsspalt ist der empfindlichste und auch wichtigste Teil des ganzen Apparates. Von seiner Qualität, seinem tadellosen Schliff hängt die Schärfe der Absorptionsstreifen ab und somit auch der Wert des ganzen Instrumentes. Die Spaltbacken sind deshalb durch eine abnehmbare Kappe mit Glasfenster gegen Beschädigungen und Staub nach Möglichkeit geschützt. Der Spalt muß sehr sorgfältig behandelt werden, durch unvorsichtiges Schließen können die Spaltschneiden schwer beschädigt werden.

Auf dem Objektivende des Kollimators ist der Gitterträger mit dem durchsichtigen Gitter *K* befestigt. Eine Metallhülse schützt das Ganze vor Staub und Beschädigungen. Das Steck-Okular *OK* ist abnehmbar und kann durch den Ring R_1 auf das Fadenkreuz eingestellt werden. Zwei Schieber *Sch* dienen dazu, das Gesichtsfeld von rechts und links einzuengen, um die eventuell störende Nachbarschaft heller Spektralgebiete abzublenden.

Das Fadenkreuz im Fernrohr kann für besondere Zwecke beleuchtet werden. Diese Einrichtung erzeugt mitten im Gesichtsfeld des Okulars einen horizontalen schmalen weißen Streifen, der das Spektrum quer durchzieht, auf dem der Schnittpunkt des Fadenkreuzes mit Leichtigkeit zu erkennen ist. Zu diesem Zwecke dienen gemeinsam der Spiegel *S* und der kleine Rohrstutzen *B*. Durch Drehen des Spiegels wird das von einer Lampe kommende Licht nach unten geworfen und durch die im Fernrohr eingelagerte Vorrichtung der oben erwähnte helle Streifen erzeugt. Es ist am zweckmäßigsten, wenn der Schnittpunkt des Fadenkreuzes mit der untern Begrenzungslinie des Streifens zusammenfällt. Der Nutzen dieser Einrichtung ist ein doppelter. Erstens kann man den Schnittpunkt des Fadenkreuzes auch erkennen, wenn dieses auf die Mitte einer absolut dunklen Absorptionsbande eingestellt ist. Zweitens ist in einem Emissionsspektrum eine schmale helle Linie auf absolut dunklem Grunde genau auf den Schnittpunkt de Fadenkreuzes zu bringen.

Die Mikrometereinrichtung zur Ablesung der Wellenlänge besteht aus de Wellenlängenschraube *G* mit den beiden Trommeln M_1 und M_2 und dem Fede gehäuse *F*. Die Mikrometerschraube ist so konstruiert, daß sie den Sinus de Winkels mißt, um den sie das Beobachtungsfernrohr *T* aus der Anfangslage herau dreht, und ist so beziffert, daß sie unmittelbar die Wellenlänge anzeigt. Auf d direkt über den Trommelskalen montierten Lupe ist ein Index *J* angebrac (wagrechter Strich im Glas), an welchem abgelesen wird. Man liest zuerst auf d Trommel M_1 (links) die ersten zwei Ziffern, z. B. 53, und auf der Trommel M (rechts) die letzten zwei Ziffern 68 der vierstellig geschriebenen Wellenlänge 53 ab. Dabei bedeutet ein Intervall der Trommeleinteilung M_2 eine Angström-Einh oder $^1/_{10}\,\mu\mu$, also $\lambda = 5368$ A.-E. oder 536,8 $\mu\mu$.

Zur Beleuchtung des Spektroskops eignet sich am besten die Wolframfad lampe (Nitrabirne 8 V ∽ 50 K), welche zur Vermeidung falschen Lichtes in ei Tubus eingeschlossen ist, auf Reiterstift mit hoher Säule montiert. Durch ei eingebauten Kondensor wird das Licht der Lampe gesammelt und auf den Sp des Spektroskops so geworfen, daß beide Spaltschneiden gleichmäßig belichtet sin

Lampe I wird in der Verlängerung der Achse des Instruments in einer E fernung vom Spalt so gestellt, daß das Bild der glühenden Spirale der Birne mit d

[1] Neuerdings wird das Instrument mit einem Doppelspalt (von Vierordt) sehen, um bei vergleichenden Versuchen jedes Spektrum für sich einstellen zu könn

[2] Man verwendet neuerdings auch Glühstrompunktlichtlampen (60 Volt, 1,3 Am

Spalt des Spektroskops genau zusammenfällt. Durch eine solche Konzentration des Lichtes erzielt man eine sehr intensive Beleuchtung des Apparates. Lampe II wird senkrecht zur Achse des Spektroskops aufgestellt (siehe Zeichnung), ebenfalls so, daß das Bild des Glühfadens durch die Beleuchtungsöffnung *BO* via Vergleichsprisma auf den Spalt fällt. Um Spektralapparat und Lampen leichter richtig aufeinander einzustellen, ist es vorteilhaft, das Instrument zuerst senkrecht bzw. wagrecht zu stellen, was durch die Fußschrauben P_1 und P_2 ermöglicht wird. Dann werden die brennenden Lampen in die richtige Höhe, Richtung und Entfernung gebracht und mit und ohne eingeschaltetem Vergleichsprisma und schwach geöffnetem Spalt (ca. 0,5 mm) die Spektra beobachtet. Diese müssen genügend hell und rein erscheinen und dürfen durch keine dunkle Querlinien oder durch Streifen gestört werden. Erstere rühren vom etwas verstaubten Spalte her.

Die stark störende Streifung wird dadurch verursacht, daß die Achsen der Lichtquellen nicht ganz mit den optischen Achsen des Instrumentes zusammenfallen. Es genügt manchmal nur eine geringe Verschiebung der betreffenden Lampe, um diesem Übel abzuhelfen. Oft kann man sich auch damit behelfen, daß man durch Drehen der Fußschrauben P_1 und P_2 die Lage des Apparates um ein geringes ändert.

Bei der qualitativen spektroskopischen Untersuchung der Farbstoffe verwendet man gewöhnliche Reagenzgläser oder planparallele Küvetten von 1—2 cm Dicke, und nur zur Untersuchung sehr stark verdünnter Lösungen breitere Eprouvetten. Die Reagenzgläser mit den Farblösungen klemmt man am besten in ein nicht zu schweres Laboratoriumsstativ, dessen Grundplatte mit Tuch oder Filz beklebt ist, damit man es auf dem Tische während der Beobachtung leicht um kleine Beträge hin- und herschieben kann. Planparallele Küvetten werden aufgestellt. Die Eprouvetten mit den Lösungen bringt man dicht vor den beleuchteten Spalt des Spektroskops, so daß die Lichtstrahlen erstere diametral passieren. Werden gewöhnliche Reagenzgläser zu den Untersuchungen verwendet, so sind solche aus dünnem, gleichmäßigem und farblosem Glase von möglichst gleichem Durchmesser (ca. 10—20 mm) vorzuziehen. Ferner sind bei Gebrauch von solchen Gläsern die Lichtquellen in etwas größerer Entfernung vom Spalte aufzustellen, weil die mit Flüssigkeit gefüllten Gläser infolge ihres linsenartigen Querschnittes als Kondensor wirken.

Die Stellung der Skala am Spektralapparat gegenüber dem Spektrum muß vor jeder Untersuchung und überhaupt öfters kontrolliert werden. Die Skala kontrolliert man durch Messung der Flammenspektren von Salzen des Na (589,6 und 589,0), Li (670,8), Sr (460,7) usw. und vergleicht die Messungen mit den oben in Klammern angegebenen Wellenlängen. Man stellt zuerst das Okular *Ok* des Fernrohres *T* scharf auf das beleuchtete Fadenkreuz (durch Drehen von R_1), dann beleuchtet man den fast geschlossenen Spalt des Spektralapparates mit der Na-Flamme und stellt mit Schraube R_2 sorgfältig auf die Na-Linien ein, bis diese scharf erscheinen. Dann ermittelt man die Wellenlänge durch Einstellen des Fadenkreuzes auf eine der beiden Linien. Die Einstellung wird erleichtert durch Benützung des Absorptionsspektrums, indem die Na-Flamme vor den von der Beleuchtungslampe bestrahlten Spalt gebracht wird. Die Na-Linien erscheinen dann auf hellem Grunde als sehr scharfe schwarze Linien, welche die unangenehme Eigenschaft der Überstrahlung nicht zeigen. Eine eventuell sich ergebende kleine Differenz wird notiert und die diesbezügliche Korrektur bei den Untersuchungen eingeführt [1].

---

[1] Man vergesse nicht, die Spaltvorrichtung von Zeit zu Zeit auf ihre Leistung zu prüfen. Zu diesem Zwecke beleuchtet man den Spektralapparat mit

Während der Arbeit darf weder das Okular noch das auf die Na-Linie sc eingestellte Fernrohr beliebig verschoben werden (R_1 und R_2), da sonst das S trum und infolgedessen auch die Absorptionsstreifen an Schärfe verlieren wür Im Falle einer unwillkürlichen Verschiebung muß von neuem auf die Na-I eingestellt werden.

Zur Untersuchung von Farbstoffen muß das Instrument unbedingt mit ei symmetrischen Spalt versehen sein, da man nicht selten genötigt ist, mit verschie breitem Spalte zu arbeiten. Bei der Beobachtung der Absorptionsspektra äußersten Rot oder Violett ist man nämlich oft gezwungen, den Spalt etwas we zu öffnen, um die Absorptionsstreifen im Rot und Violett besser sehen zu kön Lösungen, welche auch bei starker Verdünnung ziemlich dunkel bleiben, ı man ebenfalls mit etwas mehr geöffnetem Spalte untersuchen. Abgesehen da ist es bequemer, den Spalt mehr oder weniger zu öffnen, als die Lösung zu dünnen, wenn man den gewünschten Verdünnungsgrad nicht gerade getroffen Man beobachte jedoch alle Absorptionsspektra möglichst bei einer und dersel Spaltbreite, und zwar bei möglichst schmalem Spalte, um die Spektra genüg scharf zu erhalten.

Um die schwächsten Streifen im Spektrum wahrnehmen zu können, schwi man die Intensität des Lichtes durch möglichstes Schließen des Spaltes ab, wodı schwache Streifen meistens deutlicher auftreten. Ferner werden schwache Stre sichtbarer, wenn während des Beobachtens das Fernrohr hin- und herbewegt w Der bewegte Streifen ist wahrnehmbarer als der ruhende. Zu diesem Zwe ist das Instrument so eingerichtet, daß das Fernrohr T (welches mit Dau und Zeigefinger der linken Hand am Ring R_1 gehalten wird, während mit rechten Hand die Mikrometerschraube gedreht wird) mit dem Arm Y um Achse A nach links bewegt werden kann. Eine Feder (im Federgehäuse F) tr die ganze Fernrohreinrichtung von selbst wieder in ihre Ruhelage auf der auf festgelagerten Arm Z eingebauten Mikrometerschraube zurück. Durch di vorsichtige Hin- und Herbewegen wird das ganze Spektrum im Gesichtsfeld rechts nach links und umgekehrt verschoben. In der Ruhelage des Fernr gibt die Mikrometerschraube die vom Fadenkreuz bestrichene Wellenlänge Spektrums an. In manchen Fällen hilft aber dieses Verfahren nicht und ı bedient sich daher mit Vorteil dünner Platten aus ganz schwach gefärbtem Ra glase, welche man in einer Hülse, die über das Okular geschoben wird, vorscha kann. Bei der Einschaltung dieser Platten wird das ganze Spektrum gedän und die sonst kaum sichtbaren Streifen treten deutlicher hervor.

Die Lage der Absorptionsstreifen wird auf folgende Weise bestimmt: Die F stofflösung wird mit dem betreffenden Lösungsmittel soweit verdünnt, daß im Spektrum auftretende Absorptionsstreifen, dessen Lage man messen ı möglichst schmal, dabei aber genügend sichtbar ist. Man verdünnt so stark, da intensiv auftretende Streifen in ihrer richtigen Lage gesehen werden kön Die Verdünnung ist richtig, wenn der Absorptionsstreifen an der genügen Schärfe zu verlieren und zu verblassen anfängt. Sind mehrere Streifen im Sp trum vorhanden, so wird zuerst der schwächste Streifen gemessen, dann wird Lösung entsprechend weiter verdünnt, der zweite stärkere Streifen gemes und schließlich bestimmt man nach weiterer passender Verdünnung der Lös die Lage des stärksten Streifens (Hauptstreifen).

Na-Licht, stellt das Fadenkreuz des Fernrohrokulares genau auf die Mitte beiden Na-Linien ein und nun öffnet man langsam den Spalt. Die Na-Li müssen sich vom Kreuzpunkt der beiden Fäden gleichmäßig nach bei Seiten erweitern und beim Schließen des Spaltes wieder gleichmäßig vereng

Die Lage der Absorptionsstreifen wird dadurch bestimmt, daß man mittels der Mikrometerschraube das Fadenkreuz des Fernrohres auf die dunkelste Stelle des Absorptionsstreifens einstellt und dann auf der Skala der Mikrometertrommel abliest. Man macht mehrere Einstellungen, sowohl von der roten als auch von der violetten Seite her, und nimmt schließlich das Mittel aus allen Beobachtungen.

Die Endpunkte der Absorption und die Lage der Minima sollen jeweils auch mitbestimmt werden, um nachher beim Aufzeichnen des Diagramms ein möglichst exaktes Bild vom Abfall der Intensität geben zu können. Die Differenzen der Ablesungen der Dunkelheitsmaxima werden meistens als Fehlergrenze angegeben. Diese beträgt je nach der Schärfe der Streifen bis $\pm 3\ \mu\mu$. Ja es können, namentlich bei Azofarben, verschwommene Absorptionen auftreten, bei welchen man sich mit der Erzielung einer Genauigkeit von $\pm 5\ \mu\mu$ begnügen muß. Die Resultate der Spektralbeobachtungen werden in eine vorgezeichnete Wellenlängenskala eingezeichnet. Die Absorptionsstreifen werden durch höhere oder niedere Kurven, welche die Form und Intensität der Streifen andeuten, dargestellt.

Bei der Untersuchung der Spektra muß man unterscheiden, ob man Absorptionsspektra bloß beobachten oder ihre Lage messen will. Bei der bloßen Beobachtung muß das Spektrum bei verschiedener Konzentration in gleicher Schichtdicke (oder auch bei gleicher Konzentration in verschiedener Schichtdicke) beobachtet werden, weil dadurch Farbstoffe verschiedener chemischer Klassen nachgewiesen oder unterschieden werden können. Bei der Messung der Lage der Absorptionsstreifen muß man die Lösung bis zur „Grenzverdünnung" verdünnen, da nur bei dieser Konzentration die Lage der Streifen bei sämtlichen Farbstoffen konstant bleibt. Diese Grenzverdünnung, welche für jeden Farbstoff je nach seinem größeren oder geringern Absorptionsvermögen verschieden ist, muß bei der qualitativen Untersuchung der Farbstoffe (wofür dieser Spektralapparat speziell gebaut ist) nicht genau eingehalten werden, wird aber leicht durch eine kurze Übung gefunden.

Die Lösungsmittel müssen rein und vollkommen klar, ferner Wasser und Alkohole neutral sein, da sich manche Farbstoffe schon mit Spuren von Säure oder Alkali verändern. Überhaupt muß bei der ganzen Arbeit die peinlichste Sauberkeit beobachtet werden. Auch die Farbstofflösungen müssen vollständig klar sein, trübe Lösungen stören die Beobachtung erheblich. Ebenso können kolloidale Lösungen ein völlig verändertes Absorptionsspektrum zeigen.

B. Charakterisierung der Diazokomponenten.

Wollte man die Identifizierung sämtlicher Diazokomponenten der Azofarbenindustrie beschreiben, so würde das ein großes Werk ausfüllen. Es handelt sich daher hier nur um eine Auswahl der allerwichtigsten Produkte. Prinzipiell kann jede Reaktion auf die Aminogruppe sowie auf die weiteren Substituenten zur Charakterisierung herangezogen werden, so daß die hier angegebenen Methoden nur eine Möglichkeit, allerdings nach unseren Erfahrungen die beste, darstellt. Zur Kontrolle der Resultate müssen aber wenn immer möglich auch die übrigen Methoden der organischen Chemie zu Hilfe gezogen werden. Einige Körper, wie die Aminophenole und die p-Diamine, die auch Spaltprodukte von wichtigen Kupplungskomponenten sein können, sind in diesem

Abschnitt behandelt, da sie auch als Diazokomponenten Verwen(finden.

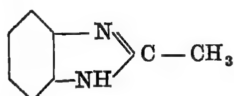
Im allgemeinen werden aus der Reduktionslösung die Diazokoı nenten als diejenigen Amine zurückgewonnen, von denen bei der stellung der Farbstoffe die Diazoverbindungen sich abgeleitet ha Ausnahmen machen die Nitroamine, deren Nitrogruppe reduziert ı Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure werden acyl Aminogruppen, z. B. in p-Aminoacetanilid, verseift. Führt man Reduktion mit Jodwasserstoffsäure im Bombenrohr aus, so können S gruppen abgespaltet werden. Ebenso können Unregelmäßigkeiten treten bei der Reduktion von gewissen Lackfarbstoffen, die infolge besonderen Löslichkeitsverhältnisse ein Arbeiten in Eisessig usw. langen.

Die Isolierung der Diazokomponenten aus der Reduktionslö richtet sich ganz nach ihrem chemischen Charakter, über den man in einem Vorversuch orientiert. Die einfacheren unsulfurierten M amine lassen sich am besten aus der neutralen oder schwach alkalis(Lösung mit Wasserdampf abtreiben, oder man extrahiert sie mit Ä oder Benzin. Da man oft ziemlich verdünnt arbeitet, scheiden sich Aminophenole und Diamine auch aus der neutralen Lösung nicht im ab. Die carboxylierten wie die monosulfurierten Derivate sind in ka verdünnter Säure meistens schwer löslich, während sie, wie z. B. Sulfanilsäure, in konzentrierter Salzsäure erheblich löslich sind. Disulfosäuren können mit Kochsalz ausgesalzen werden oder d müssen sie durch Eindampfen gewonnen werden.

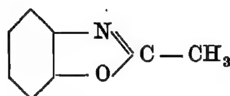
Die Bestimmung von unsulfurierten Aminen wird auf Grund deren Schmelz- und Siedepunkten, sowie auf Grund der physikalisc Konstanten von deren Derivaten ausgeführt. Mit Hilfe von „Mi proben" ist es dann immer möglich, eindeutige Aussagen zu macl In der organischen Chemie ist es allgemein üblich, die Amine in Acetylderivate überzuführen. Für unsere Zwecke eignen sich die Benz(derivate aber besser, da ihre Darstellung einfacher und sozusagen alle Spaltprodukte anwendbar ist. Man schüttelt das Amin in alkalis wässeriger Suspension mit Benzoylchlorid, wobei das Benzoylderi sich sofort ausscheidet. Durch Auswaschen und Umkristallisieren Alkohol, Eisessig usw. wird es gereinigt. Ebenso glatt werden in P(aminen sämtliche Aminogruppen acyliert, wobei man nur durch] zusatz dafür sorgen muß, daß das Reaktionsgemisch sich nicht zu st erhitzt. In Aminooxyverbindungen werden sowohl an die Ami gruppen als an die Oxygruppen Benzoylreste gebunden. Durch Koc mit Bariumkarbonat[1] kann die am O gebundene Benzoylgruppe ur

[1] Hübner Ann. 210 (1881), 384.

Bildung eines Benzoylaminophenols abgespalten werden. Verschiedene dieser Körper sind zuerst von O. Hinsberg und L. v. Udransky[1] hergestellt worden. Die Benzoylierung von o-Diaminen und o-Aminophenolen in der Kälte führt immer zu Diacylderivaten im Gegensatz zur Acetylierung. Aus o-Diaminen entstehen durch Acetylierung Methylbenzimidazole (E. Bamberger und J. Lorenzen[2]) und aus den o-Aminophenolen Aethenylaminophenole oder Methylbenzoxazole (Ladenburg[3]).



Methylbenzimidazol



Methylbenzoxazol

Die entsprechenden Phenylderivate werden erhalten durch Erhitzen der Diamine oder Aminophenole mit Benzoylchlorid.

Auch die Benzoylderivate von Benzidin und einiger seiner Homologen und Substitutionsprodukte findet man in der Literatur beschrieben. Durch Kochen mit Benzoylchlorid in Toluol wird nach dem D. R. P. 60 332 der Soc. an. des Matières Colorantes de St. Denis[4] in Paris nur eine Aminogruppe acyliert, während durch Erhitzen ohne Lösungsmittel zwei Benzoylreste gebunden werden (Biehringer und Busch[5]; P. Cohn[6]). Unterschiede zwischen Benzidin und o,o'-Dichlorbenzidin finden sich ferner in dem D. R. P. 94 410[7] angegeben.

o-Diamine (aus o-Nitraminen) werden mit o-Diketonen wie Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon, Glyoxal, Benzil usw. zu Azinen kondensiert. Am besten eignen sich zur Charakterisierung aber die Phenanthrazine, da sie sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiver roter bis braunroter Farbe lösen. Das Phenanthrenchinon wird am bequemsten hergestellt nach den Angaben von Anschütz und Schultz[8] durch Oxydation von Phenanthren mit Bichromat in schwefelsaurer Lösung. Wird die Operation langsam und sorgfältig ausgeführt, so können aus reinem Phenanthren leicht Ausbeuten von bis zu 90% an aus Bisulfit umgefällter Ware vom Smp. 201° erhalten werden. Die Kondensation mit dem Diamin erfolgt sehr leicht und wird bei den einfachen Diaminen der Benzolreihe wie bei den o-Diaminonaphtholsulfosäuren gleich ausgeführt. Man löst das Phenanthrenchinon heiß in Natriumbisulfitlösung und fügt die heiße Lösung des Diamins in wenig Wasser zu. Ist die Diaminlösung sauer (etwas Säure muß oft zugegeben werden, wenn das Diamin in Wasser zu schwer löslich ist), so muß ein Überschuß an Bi-

[1] Ann. 273 (1893), 269.
[2] Ann. 254 (1889), 256.
[3] Ber. 9 (1846), 1527.
[4] Friedl. III (1891), 24.
[5] Ber. 35 (1902), 1969.
[6] Ber. 33 (1900), 3554.
[7] Friedl. IV (1896), 73.
[8] Ann. 196 (1876), 38.

sulfit vorhanden sein, damit durch die Säure das überschüssige Chinon nicht gefällt wird. Das Phenanthrazin fällt meist nach wenigen Minuten flockig aus, die Lösung wird aber zur vollständigen Abscheidung noch eine Stunde nahe dem Siedepunkt gehalten. Nach dem Erkalten wird der nun gut filtrierbare Niederschlag abgenutscht. Die Phenanthrazine der Naphthylendiaminsulfosäuren sind in Wasser leicht löslich und müssen entweder durch Eindampfen oder durch Aussalzen mit Chlorkali gewonnen werden.

Die wichtigsten Diazokomponenten wurden in Azofarbstoffe übergeführt und deren Absorptionsbanden bestimmt. Um auf alle Fälle Wasserlöslichkeit zu erreichen, sind unsulfurierte Amine mit reinem R-Salz, sulfurierte mit β-Naphthol gekuppelt worden.

Der Einfluß der Substituenten kann sich auf zwei Arten bemerkbar machen, entweder in einer Verstärkung der Absorptionskraft bei gleichbleibender Nuance oder in einer Verschiebung der Lage der Absorptionsbanden. Das Resultat vieler Versuchsreihen ist folgendes[1]:

1. Bei der Untersuchung des Einflusses von Sulfogruppen darf Schwefelsäure nicht als Lösungsmittel angewendet werden.

2. Sulfogruppen verschieben den Farbton immer nach blau, und zwar die erste um einen Betrag von ca. 20 $\mu\mu$, die weiteren um immer kleiner werdende Beträge.

3. Die übrigen Substituenten haben nur geringen Einfluß auf die Nuance, der sowohl negativ (hypsochrom = Verschiebung nach gelb) als auch positiv (bathochrom = Verschiebung nach blau) sein kann, dagegen wirken sie farbverstärkend. Die Verschiebung der Absorptionsbanden hängt von der Kupplungskomponente ab.

Es gelingt aber doch, sofern reine Farbstoffe vorliegen, deren Diazokomponenten mit Hilfe des Spektroskopes zu bestimmen. Ist die Identifizierung oft auch nicht ganz eindeutig, so dient das Resultat doch immerhin zur Orientierung. Die Farbstoffe können alle aus wässerigem Alkohol umkristallisiert werden. Um Oxydation beim Trocknen zu vermeiden, werden sie auf dem Filter mit Alkohol und Äther gewaschen und trocken gesaugt. Die Resultate finden sich auf S. 91 zusammengestellt.

Zur Bestimmung von β-Naphthol- und Naphthol AS-Färbungen haben F. M. Rowe und C. Levin[2] die wichtigeren Diazokomponenten mit β-Naphthol und 2, 3-Oxynaphthoesäurearylamiden kombiniert und die Lösungsfarben und die Schmelzpunkte der entstehenden Farbstoffe mitgeteilt. Diese Daten, die ebenfalls zur Charakterisierung herbeigezogen werden können, sind auf S. 95 abgedruckt.

[1] Siehe Diss. Wanner, Meuly, Gallup, Dinner, E. T. H. Zürich 1922/27. H. E. Fierz-David, Künstl. organische Farbstoffe, 38. Z. f. angew. Chemie 38 (1925), 513.

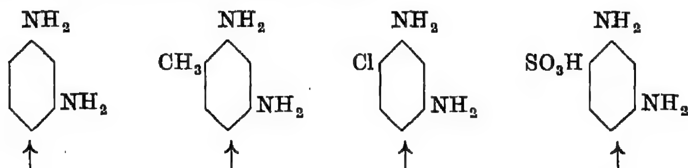
[2] Journ. of the Soc. of Dyers a. Colourists 1924, 218.

Als weiteres Hilfsmittel zur Charakterisierung, besonders von Sulfosäuren, sei das Mikroskop sehr empfohlen. Durch Betrachtung der Kristallform können Isomere meistens auseinandergehalten werden. Das ist z. B. die einfachste Methode, um o- und p-Sulfanilsäure voneinander zu unterscheiden, wie auf Tafel 1 im Anhang gezeigt ist. Die wenigen dort reproduzierten Mikroaufnahmen sollen auf diese weitere Möglichkeit der Bestimmung hinweisen.

C. Charakterisierung der Kupplungskomponenten.

1. Spaltprodukte der Chrysoidinreihe.

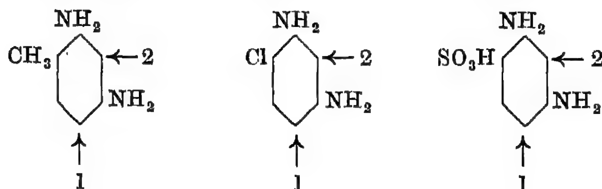
Läßt man auf m-Diamine der Benzolreihe eine Diazoverbindung einwirken, so tritt Kupplung an der mit einem Pfeil bezeichneten Stelle ein, wie schon O. N. Witt[1] durch Spaltung gezeigt hat. (Siehe auch M. P. Schmidt und Hagenböcker[2].



Durch Spaltung derartiger Monoazofarbstoffe erhält man also 1, 2, 4-Triamine, die in 5-Stellung substituiert sein können. Analog tritt Kupplung ein mit Resorcin, bewiesen durch Weselsky[3], Rich. Meyer und Hans Kreis[4].

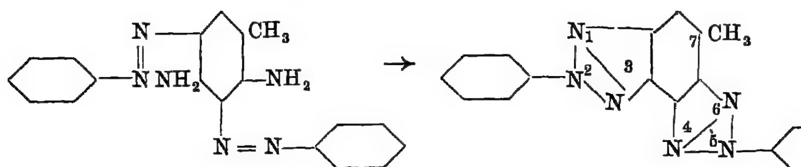


Bringt man ein weiteres Molekül Diazokörper mit dem Monoazofarbstoff in Reaktion, so läßt sich die Stellungsfrage bei den substituierten Diaminen ohne weiteres entscheiden. Kupplung in m-Stellung zu einer Aminogruppe ist an und für sich ausgeschlossen, so daß den Farbstoffen nur folgende Konstitution zukommen kann. Schmidt und

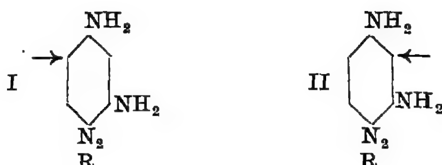


[1] Ber. 10 (1877), 350.
[2] Ber. 54 (1921), 2191.
[3] Ann. 164 (1872), 6.
[4] Ber. 16 (1883), 1330.

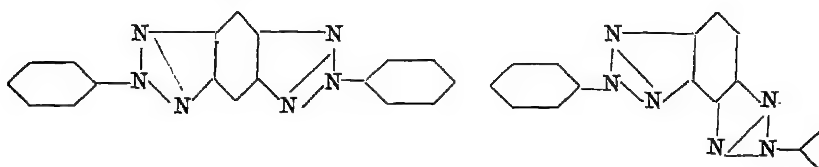
Hagenböcker[1] haben durch Oxydation des primären Disazofarbstc aus m-Toluylendiamin und zwei Mol Anilin 2,5-Diphenyl-7-methyl-: 4,6-benzbitriazol erhalten,



womit die Annahme bestätigt ist. Beim m-Phenylendiamin sind z Möglichkeiten offen.



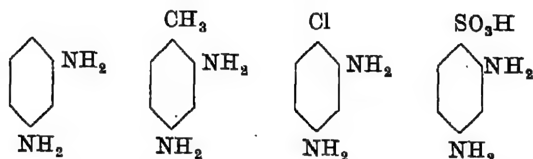
Auch dieses Problem ist durch Schmidt und Hagenböcker ge: worden, indem sie durch Oxydation des entsprechenden Disazofs stoffes ein Gemisch von zwei isomeren Benzbitriazolen in ungef gleichen Teilen erhalten haben, das sie auf Grund verschiedener Lösli keiten trennen konnten.



p-Benzbitriazol und o-Benzbitriazol

Durch Reduktion derartiger Disazofarbstoffe erhält man also Gemisch von 1, 2, 3, 4- und 1, 2, 4, 5-Tetraminobenzol.

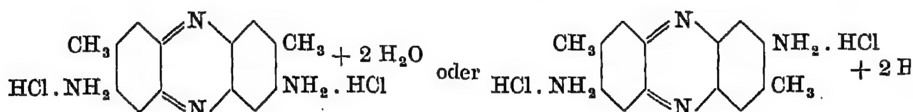
Die Tri- und Tetramine, die sich von folgenden Diaminen ablei



[1] loc. cit.

sind alle sehr autoxydabel und aus neutraler oder alkalischer Lösung nicht genügend rein zu erhalten. Mit Ausnahme der Derivate der Phenylendiaminsulfosäure sind sie in Form der Chlorhydrate sehr gut, in Form der Sulfate etwas weniger gut, in Wasser löslich. Die Salze können aus der entzinnten und im Vakuum eingedampften Reduktionslösung mit Alkohol gefällt werden. In reinem, trockenem Zustande sind es gelblich weiße, mikrokristallinische Pulver, die verhältnismäßig beständig sind. Doch werden sie auch im geschlossenen Rohr nach wenigen Wochen braun. Am wenigsten haltbar ist das Gemisch der Tetraminobenzole.

Zu ihrer Charakterisierung dienen verschiedene Reaktionen, so das Verhalten in alkalischer Lösung, in welcher sie je nach der Alkalinität rasch oder langsam durch die Luft oxydiert werden. In ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel lassen sie sich kaum voneinander unterscheiden, dagegen läßt sich damit die Zugehörigkeit zur Gruppe feststellen. Einzig aus 2,4,5-Triaminotoluol kann durch Oxydation mit Ferrichlorid ein schön kristallisiertes Produkt erhalten werden, dem nach Analyse wahrscheinlich eine der folgenden Konstitutionen zukommt.



Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol mit prächtig kirschroter Farbe löslich und läßt sich durch Kochsalz ausfällen. Auf Zusatz von Alkalien fällt die gelbe Base aus.

Alle Spaltprodukte der Chrysoidinreihe gehen durch Kondensation mit o-Diketonen in Azine über. Mit Phenanthrenchinon entstehen Aminophenanthrazine (Witt[1], Heim[2]), deren Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure sich durch charakteristische Absorptionsspektra auszeichnen. Beim Verdünnen der braunroten schwefelsauren Lösung mit Wasser wird die Lösung zuerst gelb und dann wieder rot infolge der Bildung von rot gefärbten Sulfaten, wodurch sie sich von den Phenanthrazinen ohne Aminogruppe unterscheiden. Beim Auswaschen der braunroten Sulfate mit Wasser schlägt deren Farbe wieder nach gelborange um, was offenbar auf Dissoziation zurückzuführen ist. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß Aminophenanthrazine in Äther oder Pyridin gelöst intensiv grün fluoreszieren, die Phenanthrazine aber keine Fluoreszenz aufweisen.

Die Tribenzoylderivate der Triamine lassen sich nach Hinsberg und Udransky[3] sehr leicht nach der Methode von Schotten-Bau-

[1] Ber. 19 (1886), 445. [2] Ber. 21 (1888), 2306.
[3] Ann. 254 (1889), 256.

mann durch Schütteln mit Benzoylchlorid in wässeriger Lösung l stellen. Sie lassen sich aus Eisessig oder viel Alkohol umkristallisie und besitzen einen charakteristischen Schmelzpunkt. Ebenso le: lassen sich die Tetramine benzoylieren, doch eignen sie sich nicht gut zur Charakterisierung. Sie schmelzen etwas höher als die entsprech den Triaminoderivate (bei ungefähr 300°).

Die Derivate der Phenylendiaminsulfosäure erkennt man innerh der Gruppe auf Grund der besonderen Löslichkeitsverhältnisse und Gehalt an Schwefel.

2. Naphthylendiamine und deren Sulfosäuren[1].

Durch Reduktion von Azofarbstoffen, die als Kupplungskompone Naphthylamin enthalten, erhält man entweder 1,2- oder 1,4-Naphthyl diamine. o-Diamine erhält man aus β-Naphthylaminfarbstoffen, so aus Farbstoffen, die Naphthylaminsulfosäure 1,4 (Naphthionsäure) o 1,5 (Laurentsche Säure) enthalten. Aus Farbstoffen mit α-Naphth amin oder dessen Sulfosäuren mit freier 3,4 oder 5-Stellung erhält n p-(1,4)-Diamine.

Die beiden unsulfurierten Naphthylendiamine lassen sich an Ha ihrer Schmelzpunkte und an jenen ihrer Benzoyl- und Acetylderiv identifizieren. Durch Oxydation mit Chromsäure, Ferrichlorid o salpetriger Säure werden sie in die entsprechenden Chinone übergefüh Das o-Diamin kann mit Phenanthrenchinon zum Phenanthrazin kond siert werden.

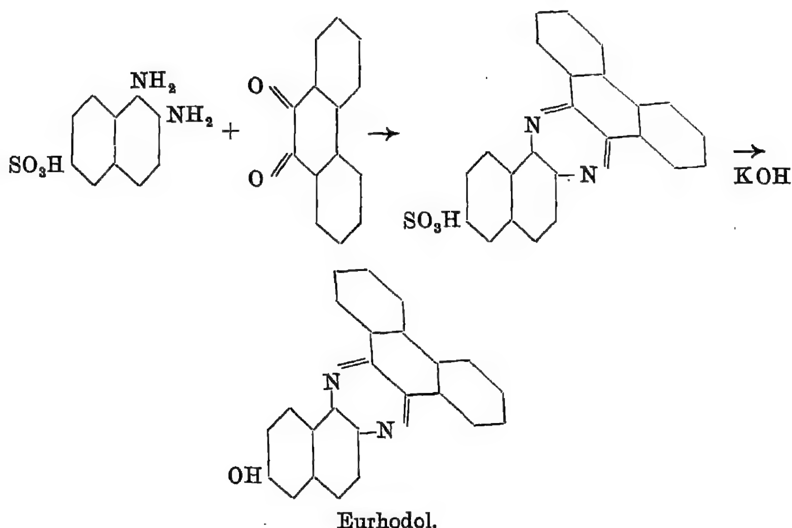
Die Sulfosäuren fallen aus der entzinnten Reduktionslösung be Erkalten aus. Reduziert man mit Hydrosulfit, so können sie du Ansäuern abgeschieden werden. Zur Reinigung werden sie unter Z satz von Tierkohle aus neutraler Sulfitlösung umgefällt.

Die o-Naphthylendiaminsulfosäuren geben mit verdünnter Fe chloridlösung sehr charakteristische Grünfärbungen. Mit Phenanthr chinonbisulfit erhält man in Natriumacetatlösung gelbe Niederschl der Naphthophenanthrazinsulfosäuren, die durch Kalischmelze in Eurhodole (Oxynaphthophenanthrazine) übergeführt werden. (O. Witt[2]).

Sowohl die Azinsulfosäuren als die Eurhodole geben in konzentrier Schwefelsäure intensiv gefärbte Lösungen mit charakteristischem A sorptionsspektrum. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geh die o-Diaminsulfosäuren in die Azimidosäuren über.

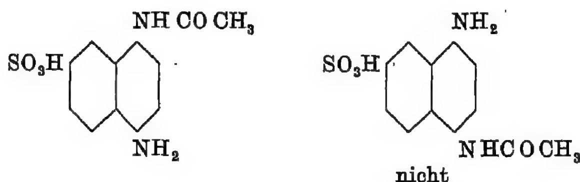
[1] Siehe Diss. Wegmann E. T. H. Zürich, 1926. Fierz, Künstl. organ. Fa stoffe, 672; R. B. Forster u. T. H. Hanson, Journ. Soc. of Dyers a. Col. 1926, 2'

[2] Ber. 21 (1888), 3458.



Eurhodol.

p-Diamine erhält man aus der 1,8-Phenylnaphthylaminsulfosäur und aus den Naphthylaminsulfosäuren 1,6 und 1,7 von Cleve. Di Aminophenylperisäure kann diazotiert und mit Resorcin in sodaalka lischer Lösung zu einem braunen Azofarbstoff gekuppelt werden. Au den Strukturformeln der beiden Clevesäuren ist leicht ersichtlich, da durch Spaltung von Farbstoffen aus der 1,6- als aus der 1,7-Säure di selbe Aminoclevesäure entsteht. Diese kann nur glatt diazotiert werder wenn eine Aminogruppe acyliert ist. Dies geschieht am besten nac dem D. R. P. 116922 von Cassella[1], indem man die Aminoclevesäu mit Eisessig von 65—70% während 25 Stunden erwärmt, bis eine Prob wasserlöslich ist und auf Zusatz von Nitrit und Salzsäure keine Stic stoffentwicklung eintritt. Die Lösung läßt sich direkt diazotieren un mit R-Salz kuppeln. Durch spektroskopischen Vergleich dieses Far stoffes mit demjenigen aus Acetylaminoclevesäure, die über die Nitr clevesäure hergestellt wurde, ersieht man, daß wahrscheinlich imm einheitlich die gleiche Aminogruppe acetyliert wird.



[1] Friedl. VI, 215; siehe auch D. R. P. 109609 (Bayer), Friedl. V, 171.

3. Aminonaphthole und deren Sulfosäuren[1].

Bei der Kupplung von Diazoverbindungen mit α-Naphtholen t die Azogruppe im allgemeinen in p-Stellung zur Hydroxylgruppe (so daß man durch Reduktion derartiger Farbstoffe ein 1,4-Ami naphthol erhält. Eine unerklärliche Ausnahme macht die Diazonaphtl sulfosäure 1, 2, 4 sowie deren Nitroderivat, die mit α-Naphthol in o-S lung kuppeln. (Eriochromblauschwarz B, Eriochromschwarz T ' Geigy.) Die α-Naphtholsulfosäuren kuppeln in 4-Stellung, sofern (selbe, sowie auch die 3- und 5-Stellung nicht substituiert sind, so kuppeln sie auch in 2-Stellung. Beim β-Naphthol greift die Dia gruppe immer in die der Hydroxylgruppe benachbarte α-Stellung e

Es hat sich gezeigt, daß die Aminonaphtholsulfosäuren besser du Reduktion mit Hydrosulfit als mit Zinnchlorür erhalten werden. Be Ansäuern der Reduktionslaugen fallen sie als schwerlösliche, kriste nische Niederschläge aus, die durch Umfällen aus Natriumsulfit gereir werden.

Die unsulfurierten Aminonaphthole werden durch Oxydation das α-, bzw. β-Naphthochinon übergeführt und als solche charakterisie An Hand von Farbenreaktionen, die auf der Oxydation durch Lu sauerstoff beruhen, können sie weiter voneinander unterschieden werd

Die o-Aminonaphtholsulfosäuren (denn in allen wichtigen Spa produkten dieser Gruppe steht die Aminogruppe in o-Stellung : Hydroxylgruppe) kristallisieren meist in charakteristischer Form, eine Unterscheidung ermöglicht.

Ihre alkalischen Lösungen werden, auf Filterpapier gegossen, ra unter Braun- oder Grünfärbung oxydiert. Die Färbungen der β-Ami α-naphtholsulfosäuren sind intensiver als diejenigen der α-Ami β-naphthole und gehen in violettschwarze Farbstoffe über, die sch von Reverdin und de la Harpe[2] untersucht worden sind. Die Farbenreaktionen hat sich auch Green bedient. Im Gegensatz zu d Naphtholsulfosäuren werden die Lösungen der o-Aminonaphtholsul säuren mit Ferrichlorid gelb bis braun gefärbt. Statt der gewöhnlich Eisenchloridreaktion auf die phenolische Hydroxylgruppe (Salzbildu tritt wahrscheinlich Oxydation ein.

Durch Einwirkung saurer Oxydationsmittel wie Salpetersä (O. N. Witt[3]), Brom oder Bichromat (H. Teichner[4]) erhält m β-Naphthochinonsulfosäuren. T. Sandmeyer[5] hat gezeigt, wie m

---

[1] Siehe Diss. Wegmann, E. T. H. Zürich 1926; Fierz, Künstl. organ. Fa stoffe, 675. R. B. Forster u. T. H. Hanson, Journ. Soc. Dyers a. Col. 1926, 2

[2] Ber. 25 (1892), 1400; Ber. 26 (1893), 1279.

[3] Ber. 24 (1891), 3157.

[4] Diss. München, 1906.

[5] D. R. P. 171 024, J. R. Geigy Basel, Friedl. VIII (1904), 640.

o-Aminonaphtholsulfosäuren diazotiert unter Zusatz von Kupfersalzen. Kalle u. Co.[1] hat etwas wenig später die Diazotierung dieser Säuren mit Zinknitrit in einem Patent sich schützen lassen. Diese Diazoverbindungen, die eine außerordentliche Beständigkeit besitzen, kombinieren sich meist schon in der Kälte mit Resorcin in alkalischer Lösung zu violettroten bis blauroten o-Oxyazofarbstoffen[2]. Mit Hilfe der Absorptionsspektren der alkalischen, bzw. sauren Farbstofflösungen kann die zugrunde liegende Aminonaphtholsulfosäure bestimmt werden. Hierbei hat sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von W. Meuly[3] gezeigt, daß alle α-Naphtholderivate bedeutend säureechter sind als die entsprechenden Farbstoffe mit β-ständiger Hydroxylgruppe.

4. Aminodioxynaphthaline und deren Sulfosäuren[4].

In Frage kommen die Derivate von 1,5-Dioxynaphthalin, der Dioxynaphthalinsulfosäuren 1, 8, 4 (Dioxy-S-Säure), 2, 8, 6 (Dioxy-G-Säure) und der Dioxynaphthalindisulfosäure 1, 8, 3, 6 (Chromotropsäure). Analog wie α-Naphthol kuppelt 1,5-Dioxynaphthalin im allgemeinen in p-Stellung, mit Diazonaphtholsulfosäure 1, 2, 4 aber in o-Stellung. Die beiden isomeren Aminodioxynaphthaline können in ihrem Verhalten gegen Ferrichlorid unterschieden werden.

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure fallen die Monosulfosäuren direkt aus, während sich die Aminochromotropsäure erst auf Zusatz von Kochsalz ausscheidet. Die Aminodioxy-S-säure und die Aminochromotropsäure werden mit Bichromat zu Oxy-β-naphthochinonsulfosäuren oxydiert, die in überschüssiger Soda bläulichrote bis rote Lösungen ergeben. Die Aminodioxysäuren lassen sich in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupfersalzen diazotieren und mit Resorcin in der Wärme zu blauen Farbstoffen kombinieren. Die Aminodioxy-G-Säure[5], wird als Periaminonaphtholsulfosäure in neutraler Lösung durch Luftsauerstoff rasch oxydiert. Man erhält rosarote Lösungen, deren Spektrum analog aussieht wie diejenigen der oxydierten Lösungen von 7-Amino-1,8-aminonaphtholsulfosäuren. Die leichte Oxydierbarkeit der Aminodioxy-G-säure hat auch zur Folge, daß man durch Diazotieren und Kuppeln mit Resorcin keine einheitlichen Produkte erhält, da die Diazolösung sich in alkalischer Lösung zum Teil unter Rotfärbung zersetzt.

[1] D. R. P. 175 593, Friedl. VIII (1904), 648.

[2] Siehe Patent von Geigy.

[3] Diss. E. T. H. Zürich 1923.

[4] Siehe Diss. M. Wegmann E.T.H. Zürich 1926, Fierz, Künstl. organ. Farbstoffe, 680; R. B. Forster u. T. H. Hanson, Journ. Soc. Dyers a. Col. 1926, 272.

[5] Auffallend ist, daß Dioxy-G-Säure wie Gamma-Säure sich nicht zu primären Disazofarbstoffen kombinieren läßt.

5. Di- und Triaminonaphtholsulfosäuren [1].

Diese lassen sich in drei Reihen einteilen, entsprechend den D stellungsweisen der ihnen zugrunde liegenden Farbstoffe. Eine A nahme macht die 5 (?)-1-Diamino-2-naphthol-4-sulfosäure, die man hält durch Reduktion von Farbstoffen aus 5 (?)-Nitro-1-diazo-2-na thol-4-sulfosäure. Die zweite Aminogruppe ist in diesem Falle also ni aus einer Azo-, sondern aus einer Nitrogruppe entstanden. Die Diami säure fällt aus der sauren Lösung nach Zusatz von Kochsalz aus u wird durch Umfällen aus Natriumsulfit gereinigt. Zu ihrer Charakte sierung wird sie diazotiert und mit β-Naphthol gekuppelt.

Die übrigen untersuchten Polyaminonaphtholsulfosäuren leiten s von folgenden Säuren ab: Aminonaphtholsulfosäure 1, 5, 7 (M-Säu 1, 8, 4 (S-Säure), 2, 5, 7 (J-Säure), 2, 8, 6 (Gamma-Säure); Ami naphtholdisulfosäure 1, 8, 2, 4 (SS-Säure), 1, 8, 3, 6 (H-Säure), 1, 8, 4 (K-Säure), 2, 8, 3, 6 (RR-Säure). Mit Diazoverbindungen kupp sie alle in alkalischer Lösung in o-Stellung zur Hydroxylgruppe. Gle kuppeln die N-acylierten (in Frage kommen die Acetyl-, die Benzo und die Toluolsulfamidosäuren) sowie die N-arylierten Säuren. Du Spaltung derartiger Farbstoffe erhält man also o-Aminonaphtholsul säuren. Kuppelt man in saurer Lösung, so tritt die Azogruppe in o-St lung zur Aminogruppe ein, so daß durch Spaltung Oxysulfosäuren v Naphthylendiaminen entstehen. Eine Ausnahme macht die Ami naphtholsulfosäure 1, 5, 7 (M-Säure), die in 4-Stellung kuppelt. Aus d Strukturformeln der Aminonaphtholdisulfosäuren 1, 8, 3, 6 und 2, 8, 3 geht ohne weiteres hervor, daß durch Reduktion der sauer gekuppelt Monoazofarbstoffe die identische Diaminonaphtholdisulfosäure 1, 2, 8, entstehen muß, was auch durch die Versuche bestätigt worden ist. I Aminonaphtholdisulfosäure 1, 8, 2, 4 (SS-Säure) kuppelt nicht saurer Lösung, da sowohl die o- als die p-Stellung zur Aminogru durch Sulfogruppen besetzt sind.

Die S-Säure und die J-Säure, die H-Säure und die K-Säure lass sich als Mittelkomponente zu primären Disazofarbstoffen kombinier sofern die erste Kupplung sauer und die zweite alkalisch ausgefül wird. Die Reduktion derartiger Farbstoffe führt zu Triaminonaphth sulfo- bzw. -disulfosäuren.

Die Diaminonaphtholsulfosäuren aus den alkalisch gekuppelt Farbstoffen sind in Wasser schwer löslich, die Disulfosäuren hinge ziemlich leicht löslich. Zu deren Gewinnung muß die Reduktionsbrü eingedampft werden. Die 6-Amino-M-säure ist die einzige, die si

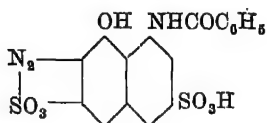
[1] Siehe Dissertationen A. Peter, M. Wegmann, H. Mayer E. T. H. Zürich 19 Fierz-David, Künstl. organ. Farbstoffe, 681; R. B. Forster u. T. H. Hans Journ. Soc. Dyers a. Col. 1926, 272.

diazotieren läßt, die anderen werden durch die salpetrige Säure oxydiert. Die Angaben von Green, daß die 6-Amino-J-säure und die 7-Amino-γ-säure sich diazotieren und mit β-Naphthol kuppeln lassen, stimmen nicht, da die von Green beschriebenen dunkelbraunen bis dunkelroten Lösungen nichts anderes als die Oxydationsprodukte enthalten.

Auf Zusatz von Natriumacetat werden die wässerigen Lösungen durch Luft in der Kälte langsam, in der Hitze rasch oxydiert. Es entstehen intensiv gefärbte Lösungen mit charakteristischen Absorptionsspektren. Dieselben Farbreaktionen erhält man auch mit milden Oxydationsmitteln. Es entstehen wahrscheinlich Naphthochinone, die vielleicht mit einem weiteren Molekül sich kondensieren, analog der Bildung des ziegelroten Oxynaphthochinonanils von Zinke[1].

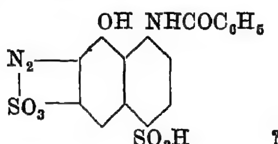
Die Aminoarylsäuren sind die weitaus unbeständigsten Spaltprodukte dieser Gruppe. Wenn die Aufarbeitung der Reduktionslösung nicht rasch und sorgfältig durchgeführt wird, verharzt der größte Teil derselben. Deren Oxydationsprodukte sind farbig, doch ist die spektroskopische Untersuchung nur bei einigen dieser Säuren möglich, da entweder Pseudolösungen oder nicht einheitliche Farbstoffe entstehen.

Die Aminoacetylsäuren können nur durch Reduktion mit Hydrosulfit erhalten werden, da die Acetylgruppe durch Behandlung mit siedender Salzsäure abgespalten wird. Sie sind ziemlich beständig und zeigen keine charakteristischen Reaktionen. Die Charakterisierung geschieht am besten durch Verseifung mit Schwefel- oder Salzsäure und durch Bestimmung der Verseifungsprodukte. Die Aminobenzoylsäuren werden sowohl durch saure als durch neutrale Reduktion gewonnen, während der p-Toluolsulfosäurerest bei der sauren Reduktion abgespalten wird. Auch sie sind gegen Oxydationsmittel beständig und werden zur Charakterisierung verseift. Man kocht z. B. während 10 Stunden mit 10%iger Schwefelsäure, stumpft die Säure mit Natriumacetat ab und schüttelt die Lösung an der Luft. Durch Bestimmung des Spektrums der oxydierten Lösung kann die Diaminonaphtholsulfosäure bestimmt werden. In einer zweiten Probe wird durch Extraktion mit Äther der Acylrest gewonnen. Die Aminobenzoyl-H- und -K-Säure lassen sich merkwürdigerweise diazotieren, und zwar ohne Zusatz von Kupfersalzen, was sich vielleicht durch Annahme eines inneren Salzes der Diazogruppe mit der benachbarten Sulfogruppe erklären ließe:



?

Diazokörper aus Aminobenzoyl-H-

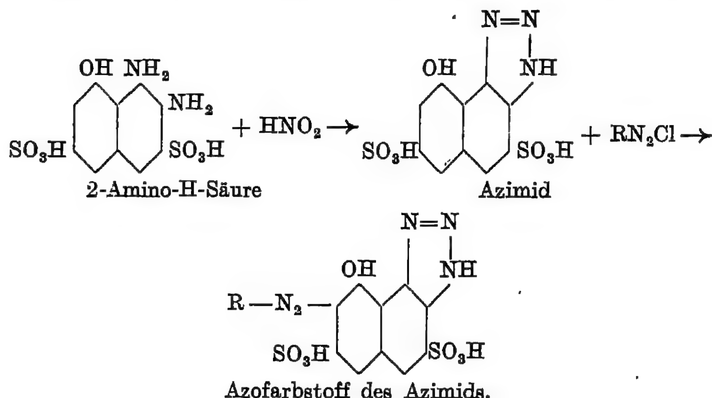


?

Aminobenzoyl-K-Säure

[1] Ber. 14 (1881), 1493.

Die Reduktionsprodukte der sauer gekuppelten Farbstoffe sind alle o-Diamine, mit Ausnahme der 4-Amino-M-Säure (siehe oben). Sie sind mit Ausnahme der Amino-M-Säure schwer löslich. In alkalischer Lösung sind alle luftempfindlich und geben charakteristische Färbungen, die man auch mit Oxydationsmitteln erhält. Charakteristisch ist die Bildung von Phenanthrazinen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure blau bis blaugrün lösen. Es sind gelbe Wollfarbstoffe, die zum Teil im D. R. P. 90212[1] beschrieben sind. Die 2-Amino-H-Säure (gleich 1-Amino-RR-Säure), sowie die 2-Amino-K-Säure werden mit salpetriger Säure in Azimide übergeführt, während die anderen Säuren vollständig, wahrscheinlich unter Bildung von Naphthochinonen, oxydiert werden.



Azofarbstoff des Azimids.

Die Ausbeute an Azimid ist am größten beim Diazotieren in der Kälte. Ihre Lösungen ändern die Farbe im Gegensatz zu den Oxydationsprodukten kaum bei Zusatz von Soda. Infolge der Hydroxylgruppe kann man Diazokörper mit Azimiden zu Azofarbstoffen kombinieren, deren Absorptionsspektren zur Charakterisierung herangezogen werden können.

Die Triaminonaphtholsulfosäuren sind wegen der drei Aminogruppen sehr reaktionsfähig und infolgedessen recht unbeständig. Die Diamino-H-Säure ist in Wasser leicht löslich, während die übrigen Säuren aus der sauren Reduktionslösung beim Erkalten ausfallen. An der Luft werden natriumacetathaltige Lösungen rasch blau. Die entstehenden Farbstoffe sind aber sehr schwer löslich und in der Lösung nur suspendiert, so daß keine Absorptionsbanden aufgenommen werden können. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Salpetersäure. Die Endprodukte sind immer gelb, aber die Zwischenstufen sind verschieden. Aus der Diamino-J-Säure erhält man durch kurzes Kochen mit starker Natronlauge eine blaue Lösung mit charakteristischem Absorptionsspektrum.

[1] Friedl. IV (1896), 400.

6. 1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure und ihre Arylamide.

Die 1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure ist von R. Möhlau und F. Kriebel[1] beschrieben worden, und stimmen ihre Angaben mit den Reaktionen überein. Die Säure fällt aus der sauren Reduktionslösung erst beim Erkalten aus. Zur Charakterisierung wird sie diazotiert und in alkoholisch natronalkalischer Lösung mit Resorcin zu einem blauroten Farbstoff gekuppelt.

Von den Arylamiden ist nur das Anilid in der Literatur genannt von M. Battegay, Ch. Langjahr und P. Rettig[2]. Die Angaben stimmen, mit Ausnahme der Mitteilung, daß das Aminooxynaphthoesäureanilid durch salpetrige Säure oxydiert werde. Tatsächlich bilden sich dabei orange bis braune Diazokörper, die aber nur mit Resorcin kuppeln, und zwar mit natronalkalischer Lösung erst beim Erwärmen, mit alkoholisch natronalkalischer Lösung schon in der Kälte.

Die Arylamide der 1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure sind gräulichweiße bis orange Substanzen mit charakteristischem Schmelzpunkt. Sie werden gereinigt durch Umkristallisieren aus Alkohol, Aceton, Eisessig usw. Die aus Naphthol AS und Analogen zusammengesetzten Farbstoffe werden am besten mit Hydrosulfit reduziert (siehe weiter unten unter Bestimmung von Naphthol AS-Färbungen S. 43) und die Lösungen nachher mit Essigsäure angesäuert, wobei die entsprechenden Aminokörper ausfallen. Das m-Aminophenylamid (aus Naphthol ASBS) verharzt unter diesen Bedingungen zum Teil und wird besser mit Bicarbonat oder gasförmiger Kohlensäure gefällt. Es wird als einziges Spaltprodukt dieser Reihe durch salpetrige Säure oxydiert.

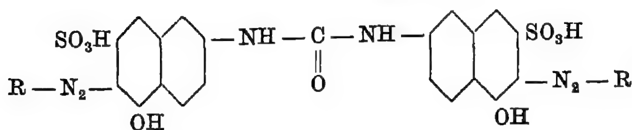
7. Einige Derivate der Aminonaphtholsulfosäure 2, 5, 7 (J-Säure).

Die Eigentümlichkeit, daß Farbstoffe aus J-Säure substantive Eigenschaften haben können, haben diese zu einem besonders wichtigen Produkt gemacht. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer haben nun eine Reihe von J-Säurederivaten patentiert, die man zu wasch- und säureechten Baumwollfarbstoffen kombinieren kann. Sie sind in den Musterkarten der Benzolicht- und -echt-, Diazolicht- und Diazobrillantfarben enthalten.

Die Benzolicht- und Benzoechtrot und -scharlach können als Kupplungskomponente den symmetrischen J-Säureharnstoff (Di-[5-oxy-7-sulfo-2-naphthyl]-harnstoff) oder gemischte Harnstoffe, z. B. aus einem Mol. J-Säure und einem Mol. p-Aminoacetanilid durch „phosgenieren" hergestellt, enthalten. Diazokörper kuppeln mit diesen Harnstoffen in alkalischer Lösung in o-Stellung zur J-Säurehydroxylgruppe.

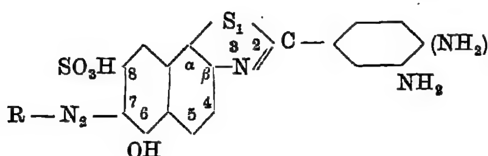
[1] Ber. 28 (1895), 3090.

[2] Chimie et Industrie 11 (1924), 453.



Der durch Reduktion entstehende Di-(6-amino-5-oxy-7-sulfo-2-naphthyl)-harnstoff ist wie die anderen Acylderivate der Aminonaphtholsulfosäuren gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Von den Acetyl- und Benzoylsäuren unterscheidet er sich aber darin, daß er sich durch Kochen mit Säure nicht verseifen läßt. Auch nach langem Kochen mit Alkali konnte die charakteristische Fluoreszenz der 6-Amino-J-säure nie beobachtet werden. Charakteristische Reaktionen zeigt der Harnstoff keine und auch diazotieren läßt er sich nicht. Die freie Säure ist in Wasser sehr wenig ohne Fluoreszenz löslich, die Alkalisalze lassen sich aussalzen. Er muß durch Umfällen gereinigt und an Hand des Schwefelgehaltes identifiziert werden.

Wichtige Komponenten dieser Gruppe sind ferner das 2-Phenyl-6-oxy-8-sulfonaphtho-α, β-thiazol und dessen im Benzolkern in m- und p-Stellung amidierten Derivate. Man erhält sie aus den Schiffschen Basen der J-Säure mit Benzaldehyd bzw. Nitrobenzaldehyd oder aus deren N-Benzylderivaten durch Schwefelung mit Polysulfidlösung nach den D. R. P. 165126 und 165127 [1] von Bayer. Durch Kupplung in alkalischer Lösung (s. D. R. P. 166903 [2]) erhält man sehr brillante und säureechte Farbstoffe, die, sofern im Benzolkern noch eine externe Aminogruppe enthalten ist, durch Entwickeln auf der Faser mit β-Naphthol waschechte Färbungen geben. Wie alle Farbstoffe, die Thiazolringe enthalten, fluoreszieren sie im Lichte der Uviollampe [3].



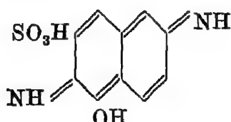
Durch Reduktion derartiger Farbstoffe erhält man die entsprechenden 7-Aminoderivate. Die freien Säuren wie die Alkalisalze sind schwach gelb gefärbte Substanzen, die ziemlich beständig sind. Auffallend ist, daß alle acylierten 6-Amino-J-säuren sowie diese Thiazole gegen Oxydationsmittel so wenig empfindlich sind. Vielleicht läßt sich diese Er-

[1] Friedl. VIII (1904), 186, 188.

[2] Friedl. VIII (1904), 695.

[3] Die Fluoreszenz wird am besten beobachtet an Hand der Färbung oder einem mit Farbstofflösung getränkten Filterpapier. Sie ist aber auch wahrnehmbar bei Farbstofflösungen oder bei den Farbstoffpulvern, die durch Verreiben auf einem Tonscherben sehr fein verteilt sind. Letztere Methode eignet sich vor allem für Küpenfarbstoffe (Indanthrengelb GF).

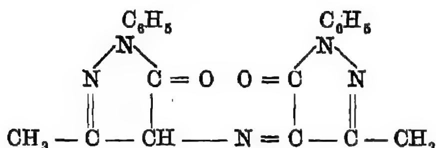
scheinung damit erklären, daß die Bildung von 2, 6-chinoiden Derivaten durch die Acylgruppe verhindert wird.



Die m- und p-Aminophenylthiazole der 6-Amino-J-Säure werden durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz bestimmt. In Übereinstimmung mit den Resultaten von Hauser[1] zieht der p-Farbstoff bedeutend besser auf Baumwolle als der entsprechende m-Farbstoff. Die Spaltung des Thiazolringes nach A. W. Hofmann[2] führt wegen der Reaktionsfähigkeit der entstehenden Diaminothiooxysulfosäuren nicht zu charakteristischen Reaktionen.

8. Die Aminopyrazolone[3].

Das einfachste Spaltprodukt dieser Gruppe, das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon ist schon von Knorr[4] beschrieben worden. Es geht durch Oxydation mit Luft oder sauren Oxydationsmitteln in die Rubazonsäure über, deren Alkalisalze stark gefärbt sind.



Rubazonsäure Smp. 181°.

Die Löslichkeit der Aminopyrazolone richtet sich nach ihren auxochromen Gruppen. Das von Knorr beschriebene bildet ein leicht lösliches Chlorhydrat, das am besten durch Eindampfen der entzinnten Reduktionslösung gewonnen wird. Die im Phenylrest sulfurierten Aminopyrazolone sind ebenfalls sehr leicht löslich mit Ausnahme der 4-Amino-1 (p-sulfophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure, die direkt aus der noch zinnhaltigen Lösung auskristallisiert. Durch Oxydation mit Luft in Soda-, Natriumazetat- oder Bicarbonatlösung oder mit Natriumnitrit in neutraler Lösung entstehen die Rubazonsäuren, die durch Eindampfen im Vakuum gewonnen werden. Die Absorptionsspektren der violetten Alkalisalze der Rubazonsäuren weisen mit Ausnahme desjenigen aus der Pyrazoloncarbonsäure zu kleine Unterschiede voneinander

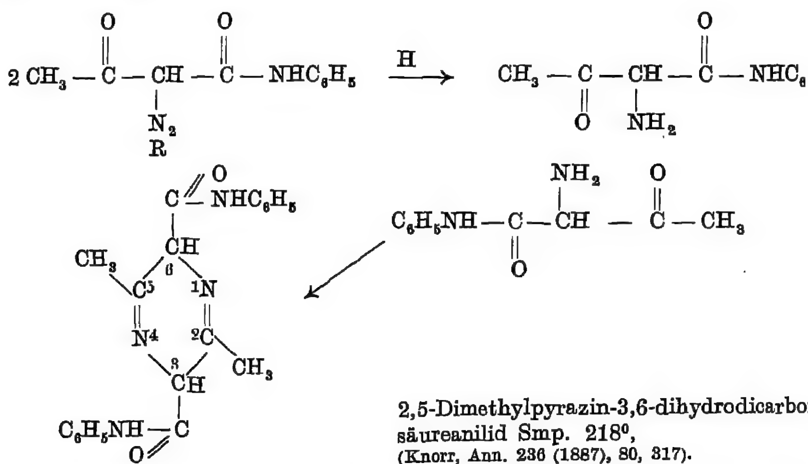
---

[1] Diss. E. T. H. Zürich, 1928, Helv. Chem. Acta 1928, 203.
[2] Ber. 13 (1880), 8.
[3] Siehe Diss. A. Peter E. T. H. Zürich 1926. Fierz, Künstl. organ. Farbstoffe, 688. [4] Ann. 238 (1887), 189.

auf zur Charakterisierung. Die Sulfo- oder Chlorgruppen im Phenylre sind offenbar zu weit vom eigentlichen Farbträger, dem Pyrazolonrir entfernt, um die Nuance merklich zu verschieben. Zur Identifizieru macht man daher am besten eine Bestimmung des Schwefel- oc Chlorgehaltes der gereinigten Substanz.

9. Pyrazine als Spaltprodukte von Farbstoffen aus Acetessigsäurearylamiden.

E. Ziegler[1] hat erstmals die Spaltprodukte von Farbstoffen, (Acetessigsäurearylamide enthalten, untersucht. Er hat gezeigt, d nicht Aminoacetessigsäurearylamide, wie zu erwarten war, entstehe sondern daß zwei Moleküle desselben sich zu einer heterocyclisch Verbindung kondensieren.



2,5-Dimethylpyrazin-3,6-dihydrodicarbo: säureanilid Smp. 218°,
(Knorr, Ann. 236 (1887), 80, 317).

Denselben Körper hat schon Knorr durch Reduktion des Isonitros acetessiganilids von V. Meyer[2] erhalten. Eine Darstellung dieses Kö pers nach beiden Methoden hat die Identität beider Produkte erwiese Es sind im allgemeinen einsäurige Basen, die mit Quecksilberchlor in Eisessiglösung schwerlösliche Doppelsalze bilden. Da sie unter de Einfluß von Wärme in höher schmelzende Verbindungen übergehe darf man sie bei der Bestimmung des Smp. erst etwa 5° unter dem Sm in das Öl eintauchen. Zur Bestimmung des Smp. der Umwandlung produkte trocknet man die Körper während 4 Stunden bei 180°. D m-Xylidid und das 2,5-Dichloranilid gehen schon beim Umkristal sieren aus Eisessig in die höher schmelzende Stufe über.

---

[1] Diss. E. T. H. Zürich, 1928; Helv. Chim. Acta 1928, 776.

[2] Ber. 10 (1877), 2077; durch Reduktion der blauen Lackfarbstoffe des D. R. 467423 (J.-G.), bestehend aus Fe-Komplexsalzen von Isonitrosoacetessiganilid erhält man ebenfalls Pyrazine.

Spezieller Teil.

I. Die Reduktion.

1. Vorbereitung der Farbstoffe zur Reduktion.

Zur Reduktion werden Mengen zwischen 30 und 50 g verwendet. Diese müssen zuerst von den Beimengungen getrennt werden. Reduziert man mit Hydrosulfit, so ist es vorteilhaft, aus neutraler Lösung mit möglichst wenig Kochsalz umzufällen. Die durch Oxydation des Hydrosulfits frei werdende Säure wird dann bei der Reduktion durch das im Farbstoffsalz enthaltene Alkali gebunden. Geht aber beim Aussalzen zuviel Kochsalz in den Niederschlag, so säuert man besser an, ebenso wenn der Farbstoff zu leicht löslich ist. Die Farbstoffsäuren sind meist so schwer löslich, daß sie mit viel Wasser gewaschen oder gar ausgekocht werden können. Reduziert man mit Zinnsalz oder Jodwasserstoffsäure, so muß auf alle Fälle sauer umgefällt werden, damit die Reduktionslaugen frei von anorganischen Bestandteilen erhalten werden. Das Umfällen wird wiederholt, bis die Verdünnungsmittel (Kochsalz, Glaubersalz, Soda, Dextrin usw.) entfernt sind. Will man eine Elementaranalyse machen, so fällt man zur Bestimmung des Schwefelgehaltes mit Kochsalz und Salzsäure um, zur Bestimmung des Halogengehaltes mit Glaubersalz und Schwefelsäure. Die basischen Farbstoffe (Chrysoidin u. a.) werden mit verdünnter Natronlauge oder Ammoniak gefällt. Lackfarbstoffe, sofern sie anorganische Bestandteile enthalten, können meistens durch Auskochen mit Salzsäure von den Substraten befreit werden. Sind es organische Verbindungen ohne Sulfogruppen, so können sie oft durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln, z. B. Eisessig, gereinigt werden.

2. Die Reduktion mit Zinnchlorür.

Die feuchte Paste der gereinigten Farbstoffsäure aus 50 g Handelsprodukt wird in einem Becherglas mit 250—300 ccm Wasser angeschlämmt und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dann fügt man eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure (1,19) hinzu. Sollte der Farbstoff nicht vollständig in Lösung gehen, so muß kräftig gerührt werden, wodurch zugleich dem Überschäumen begegnet wird. Wenn die Lösung nach 15 Minuten langem Kochen nicht vollständig entfärbt ist, so setzt man noch mehr Reduktionsmittel zu. Man

gibt entweder granuliertes Zinn oder Zinnchlorür gelöst in Salzsäure z und kocht bis zu vollständiger Entfärbung. Gewisse Produkte, wi Pyrazolonfarbstoffe, werden am besten mit wenig konzentrierter Salz säure angerührt, dann mit Zinnchlorürlösung gekocht und nach de Entfärbung die Lösung mit Wasser verdünnt.

Aus der farblosen bis gelben Lösung fallen oft schon in der Hitz oder auch erst nach dem Erkalten gewisse Spaltprodukte aus. Dies werden abfiltriert und das Filtrat elektrolytisch entzinnt. Vor de Elektrolyse abfiltrierte Niederschläge sind oft Zinnchloriddoppelsalz und infolgedessen stark zinnhaltig. Durc Kochen mit Natronlauge können die Doppelsalze aufgespalten werden.

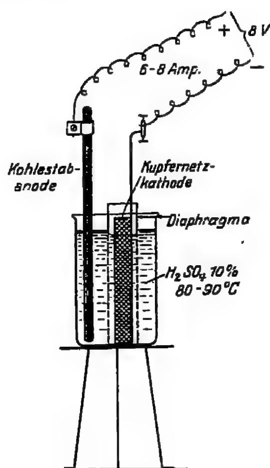


Abb. 8.

Zur Entzinnung bringt man die Flüssigke in eine säurefeste Tonzelle von ca. 350 cc Fassungsvermögen und stellt diese in eine Becher aus Porzellan oder Pyrexglas, d mit 10%iger Schwefelsäure so weit gefü ist, daß im Anoden- als Kathodenrau Niveaugleichheit herrscht (siehe Abb. 8 Das Zinn wird an einer Kupfernetzelektro bei einer Temperatur von 80—90° C. niede geschlagen. Als Anode dient ein Stab a Elektrodenkohle. Bei einer EMK von 8 Vc und 6—8 Amp. gelingt es, alles Zinn, d zur Reduktion von 20 g gereinigtem Far stoff gebraucht wird, in 4—5 Stunden a zuscheiden. Man elektrolysiert bis z Wasserstoffentwicklung. Dunkle Reduktionslaugen werden durch d Elektrolyse meistens aufgehellt.

3. Die Reduktion mit Hydrosulfit.

Der gereinigte Farbstoff wird in ca. 300 ccm Wasser gelöst und d Lösung zum Sieden erhitzt. Man streut nun unter Kochen kleine Po tionen von Hydrosulfitpulver ein, bis Entfärbung eintritt. Ist der Far stoff nicht ganz gelöst, so muß stark gerührt werden, damit ein Übe schuß an Reduktionsmittel vermieden wird. Dieser könnte dur Schwefelausscheidung beim Ansäuern störend wirken.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, denselben Farbstoff zuglei sauer mit Zinnchlorür und neutral mit Hydrosulfit zu reduzieren. tritt dann sehr oft der Fall ein, daß nach der sauren Spaltung die ei nach der neutralen aber eine andere Komponente sich ausscheid wodurch eine Trennung erzielt werden kann.

4. Reduktion von Farbstoffen vom Typus des Chloramingelb M.

Sam. Pestalozzi[1] berichtet, daß durch Kochen mit Titanchlorürlösung die Farbstoffe dieser Gruppe aufgespalten werden, die normalen Methoden mit Zinnchlorür oder Zinn, oder Hydrosulfit aber nicht zum Ziele führen. H. Hauser[2] hat nun beobachtet, daß nach mehrstündigem Kochen von Chloramingelb M (Siriusgelb RR) mit vierfachem Überschuß an Titanchlorür nur Spuren des Farbstoffes aufgespalten der größte Teil aber wieder unverändert zurückerhalten wird. Zugleich hat er gezeigt, daß durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Bombenrohr Spaltung zu ca. 50% erfolgt.

Die Versuchsbedingungen sind folgende:

Man erhitzt 2 g des gereinigten Farbstoffes im zugeschmolzenen Rohr mit 10 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 (ca. 50%ig) und 2 g rotem Phosphor während 20 Stunden auf 230° C. Das entstehende braune Pulver wird mit Natronlauge behandelt, wobei der unveränderte Farbstoff in Lösung geht und die Base zurückbleibt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol kann diese gereinigt werden. Es wäre zu versuchen, ob nicht die Menge der Jodwasserstoffsäure herabgesetzt werden könnte, dafür aber mehr Phosphor zugesetzt würde, der das sich bildende Jod immer wieder zu Jodwasserstoffsäure reduziert. Dadurch würden hohe Drucke vermieden und die Röhren weniger dem Platzen ausgesetzt.

5. Reduktion von Lack- und Pigmentfarbstoffen.

Eine allgemeine Regel kann hier nicht gegeben werden. Das Vorgehen richtet sich ganz nach den Löslichkeitsverhältnissen der einzelnen Farbstoffe. Sind dieselben rein organischer Natur, so sind sie meist löslich in Eisessig und können dann in dessen Lösung mit Zinn reduziert werden. Vorteilhaft ist es oft, in wässerig alkoholischer Lösung mit wenig Essigsäure und Zinkstaub zu reduzieren (siehe Analyse von Hansagelb S. 113[3]). Sind es unlösliche Salze von Azofarbstoffsäuren, z. B. Bariumsalze, so können sie direkt in wässeriger Lösung mit Zinnchlorür gespalten werden (siehe Analyse von Anthosin BN S. 103).

6. Trennung der Spaltprodukte.

Man muß sich vor Augen halten, daß ein Trisazofarbstoff, der 4 Spaltprodukte liefert, schon zu den komplizierten Produkten gehört. Im allgemeinen hat man nur 2 oder 3 Komponenten zu trennen. Da alles Derivate von primären Aminen sind, ist man bei der Trennung stark auf Löslichkeitsunterschiede angewiesen. Wünscht man Auskunft über die Anzahl, oder will man alle Reduktionsprodukte gewinnen, so reduziert man im allgemeinen mit Zinnchlorür. Sulfosäuren fallen dann oft schon aus der noch zinnhaltigen Lösung aus. Es ist

[1] Diss. E. T. H. Zürich 1925.
[2] Diss. E. T. H. Zürich 1928, Helv. Chimica Acta 1928, 204.
[3] Diss. Ziegler E. T. H. Zürich 1928, Helv. Chimica Acta 1928, 746.

aber in vielen Fällen vorteilhafter, zuerst elektrolytisch zu entzinnen, da man dann nicht Gefahr läuft, schwerlösliche Zinndoppelsalze abzufiltrieren. Anwesende Aminosulfosäuren brauchen aber nicht unbedingt auszufallen, da sie in der stark salzsauren Lösung in Form der oft leicht löslichen Chlorhydrate gelöst sind. Meist kristallisieren sie aber schon nach kurzem Eindampfen im Vakuum aus, da dadurch die Salzsäure rasch entfernt wird.

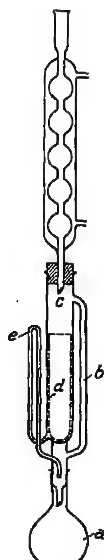


Abb. 4

Man dampft im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation ein, filtriert ab, dampft weiter ein bis sich wiede etwas abscheidet und gewinnt auf diese Weise verschieden Fraktionen. Fällungen können oft durch Zusatz von Alkoho befördert oder vervollständigt werden. Will man Benzidin seine Homologen und Analogen aus der verdünnten Lösun gewinnen, dann fällt man sie als Sulfate. Wünscht ma nur einzelne Komponenten, über deren Charakter ma orientiert ist, zu isolieren und verzichtet man auf das Ein dampfen zur Trockene, dann kann man einfache Amine de Benzolreihe z. B. so gewinnen, daß man sie aus der alka lisch gemachten Lösung mit Wasserdampf abtreibt. Ei großer Teil der Sulfosäuren kann aus saurer oder neutrale Lösung durch Zusatz von Kochsalz oder Chlorkali abge schieden werden. Unsulfurierte Körper werden zweck mäßig erhalten durch Extraktion der genau neutralen Lö sung mit Benzin oder Äther, wenn nötig im Apparat vo Kutscher und Steudel[1] (siehe Abb. 5). Für solch

Abb. 4. Extraktionsapparat für feste Stoffe nach Soxhlet. Das Extral tionsmittel destilliert aus dem Siedekölbchen a durch das Rohr b in den Raum und von da in den Rückflußkühler. Von dort tropft es in das Extraktionsgu das sich in der Hülse d befindet. Sobald der Raum c gefüllt ist bis zum Scheit des Röhrchens e, so syphonniert das Lösungsmittel durch dieses Röhrchen wied in das Siedekölbchen a zurück. Als Heizquelle haben sich elektrische Wärm platten sehr bewährt.

Abb. 5. Extraktionsapparat für Flüssigkeiten nach Kutscher und Steude Der Apparat dient zum Extrahieren mit Äther, Benzol und anderen Lösungsmittel: die spez. leichter sind als Wasser. Aus dem Siedekölbchen gelangt das Extraktion mittel in den Hals des Extraktionsrohres und von da weiter in den Rückflußkühle Hier kondensiert es sich und tropft in das Trichte rohr, an dessen unterem Ende es in die zu extr hierende Flüssigkeit eintritt. Den Weg, den das E traktionsmittel durch die Flüssigkeit nehmen mu ist dadurch sehr verlängert, daß es gezwung wird, den Windungen der Spirale zu folgen. D durch wird relativ sehr rasche Extraktion e reicht. Schließlich fließt das Extraktionsmitt wieder durch das absteigende Rohr in das Sied kölbchen.



Abb. 5.

[1] Mit Benzin oder Benzol als Extral tionsmittel erhält man in der Reg hellere Extrakte, als mit Äther, das infol von Bildung von Ätherperoxyd dunkle Extrakte ergibt.

Zwecke führt man die Reduktion ebensogut und rascher mit Hydrosulfit aus.

Die isolierten Fraktionen müssen durch Umkristallisieren aus Äther, Alkohol, Aceton, Ligroin, Benzol usw. weiter gereinigt werden. Sulfosäuren von Benzolderivaten werden aus Soda, Naphthylaminsulfosäuren aus Sulfit umgefällt. Durch Kochen der neutralen Lösungen mit Tierkohle vor dem Ausfällen werden sie meistens ganz oder annähernd farblos gewonnen.

Gegen Luftsauerstoff empfindliche Substanzen werden auf dem Filter mit Alkohol und Äther gewaschen, trocken gesaugt und darauf sofort im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Durch Vakuumtrocknung sämtlicher Spaltprodukte bleibt man von manchen unliebsamen Überraschungen verschont. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß man nur dann Erfolg hat, wenn man die Spaltprodukte absolut rein herstellt und sie möglichst rasch identifiziert. Reduktionslösungen müssen vor Licht und vor allem vor Luft nach Möglichkeit geschützt werden.

7. Bestimmung von Naphthol AS-Färbungen.

E. Grandmougin[1] hat folgende Methode zum Nachweis von Lackfarbstoffen (β-Naphtholfärbungen, Küpenfarbstoffe) auf der Faser ausgearbeitet. Er extrahiert den Farbstoff von der Faser mit organischen Lösungsmitteln (Benzol, Xylol usw.) und bestimmt die Konstitution an Hand des Spektrums der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

F. M. Rowe und C. Levin[2] schlagen vor, den Farbstoff von der gereinigten Faser zu extrahieren und durch Bestimmung von dessen Smp. die Kombination zu ermitteln. Betreffend die Extraktion haben die beiden folgendes gefunden. Toluol ist ungünstig, da die Farbstoffe schlecht zu reinigen sind, Aceton extrahiert zu langsam, verdünnte Schwefelsäure eignet sich wohl für β-Naphtholfarbstoffe, nicht aber für solche aus Naphthol AS und Analogen. Sie empfehlen, die gefärbte Faser, etwa zwei Zoll im Quadrat, in Schwefelsäure (4 T. konz. Säure + 1 T. Wasser) bei 10° aufzulösen und die klare Lösung auf Eis zu gießen. Der Farbstoff fällt aus und kann nach dem Filtrieren umkristallisiert werden. Quantitative Bestimmungen haben ergeben, daß die Faser 1,0—2,7% Farbstoff aufgenommen hat. In einer Tabelle (siehe S. 95) werden eine große Menge von Kombinationen nach steigender Smp. geordnet angegeben.

Gleichen Ortes ist auch die Analysenmethode für Oxynaphthoesäurearylamide beschrieben. Man kocht mehrere Stunden mit Schwefel

[1] Chem. Zeitg. 34 (1910), 990, 1076.

[2] Journ. of Dyers and Colourists 40 (1924), 218; The Industrial Chemist May 1926; Percy Bean u. F. M. Rowe, Journ. of Dyers and Colourists 1929, 67

säure vom Siedepunkt 140—145⁰ am Rückfluß. Die Oxynaphthoe säure wird sodann mit Wasserdampf abgetrieben und durch Alkalisch machen die Base isoliert. Die Zusammensetzung folgender Handels marken ist bekannt[1]:

Naphthol AS	2,3-Oxynaphthoesäureanilid	Smp. 240⁰
Naphthol ASD	2,3-Oxynaphthoesäure-2-toluidid	Smp. 193⁰
Naphthol ASTR	2,3-Oxynaphthoesäure-5-chlor-2-toluidid	Smp. 243⁰
Naphthol ASRL	2,3-Oxynaphthoesäure-4-anisidid	Smp. 230⁰
Naphthol ASBS	2,3-Oxynaphthoesäure-3-nitranilid	Smp. 246⁰
Naphthol ASBO	2,3-Oxynaphthoesäure-α-naphthalid	Smp. 223
Naphthol ASSW	2,3-Oxynaphthoesäure-β-naphthalid	Smp. 243/44
Naphthol ASBR	2,3-Oxynaphthoesäure-dianisidid,	
Naphthol ASOL	2,3-Oxynaphthoesäure-2-anisidid.	

(Ein Naphthol AN wird von der I. G. Farbenindustrie A.-G. nicht i den Handel gebracht.) Das Naphthol ASG gehört nicht in die Reil der 2,3-Oxynaphthoesäurearylamide. Es ist Diacetessig-o-tolidid ur findet Verwendung als Grund für Gelbtöne.

Von den Naphthol-AS-Entwicklern sind folgende bekannt[2]:

Echtgelb-Base (auch G-Base)	2-Chloranilin,
Echtrot-RL-Base (zu ASRL)	5-Nitro-2-aminotoluol,
Echtschwarz-LB-Base (zu ASSW)	2-Phenetidin, gekuppelt mit α-Naphthylamin,
Echtorange-R-Base	3-Nitranilin,
Echtorange-GC-Base	3-Chloranilin,
Echtscharlach-G-Base	4-Nitro-2-aminotoluol,
Echtscharlach-GGS-Base (auch GG-Base)	2,5-Dichloranilin,
Echtscharlach-R-Base	4-Nitro-2-aminoanisol,
Echtrot-G-Base (auch GL-Base)	3-Nitro-4-aminotoluol,
Echtrot-3 GL-Base	2-Nitro-4-chloranilin,
Echtrot-R-Base	4-Chlor-2-aminoanisol,
Echtrot-BB-Base	2-Anisidin,
Echtrot-B-Base	5-Nitro-2-aminoanisol,
Echtgranat-B-Base	α-Naphthylamin,
Echtgranat-G-Base (auch GB- oder GC-Base)	o-Aminazotoluol,
Echtscharlach-TR-Base	6-Chlor-2-toluidin[3],
Echtrot-KB-Base	4-Chlor-2-toluidin[3],
Echtrot-TR-Base	5-Chlor-2-toluidin.

[1] Fierz-David, Künstl. Organ. Farbstoffe, 120.
[2] Ullmann, II, 45. [3] Siehe Diss. Gindraux E. T. H. Zürich 1929.

Echtorange-GR-Base	2-Nitranilin,
Echtrot-GG-Base	4-Nitranilin,
Echtcorinth-B-Base	Benzidin,
Echtblau-R-Base	o-Tolidin,
Echtblau-B-Base	o-Dianisidin,
Variaminblau B	4-Amino-4'-methoxydiphenylamin,
Echtrotsalz AL	Diazoverb. von 1-Aminoanthrachinon.

(Die Echtsalze sind stabilisierte Diazoverbindungen der Echtbasen.)

Die Methoden von Grandmougin als von Rowe und Levin versagen aber, sobald eine Kombination vorliegt, deren Spektrum oder Smp. nicht beschrieben ist, für die reduzierende Spaltung der Farbstoffe aber gilt diese Einschränkung nicht. Die Bestimmung läßt sich in diesem Falle mit Erfolg auch mit nur ganz kleinen Substanzmengen durchführen, da die möglichen Kombinationen nicht zahlreich sind.

Die Faser wird zuerst für die Extraktion vorbereitet. Man wäscht sie mit warmem, verdünntem Ammoniak, dann mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit heißem, destilliertem Wasser, um die „Appretur" zu entfernen. Ungefähr 1 qdm des so gereinigten Stoffes wird im Soxhlet mit Alkohol extrahiert. Innerhalb weniger Stunden wird praktisch aller Farbstoff von der Faser weggelöst. Er wird vom Alkohol im Siedekölbchen abfiltriert. Durch Bestimmung des Spektrums und des Smp. kann die Konstitution ermittelt werden, sofern sie schon beschrieben ist.

Immer anwendbar ist folgende Methode. Der Farbstoff wird mit ca. 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Natronlauge erwärmt auf 80° und dann mit wenig Hydrosulfitpulver reduziert. Nach Entfärbung läßt man erkalten und säuert mit Essigsäure an. Die Diazokomponente geht in Lösung während das 1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäurearylamid ausfällt. Es wird abfiltriert, aus Alkohol, Eisessig oder viel Benzol umkristallisiert und an Hand des Schmelzpunktes bestimmt. Es kann auch diazotiert und in alkoholisch natronalkalischer Lösung mit Resorcin zu einem violettroten Farbstoff gekuppelt werden. Das m-Aminophenylamid der 1-Amino-2, 3-oxynaphthoesäure (aus Naphthol ASBS) fällt mit Essigsäure als gelbbraune Schmiere aus, wird aber durch Fällung mit Natriumbicarbonat oder gasförmiger Kohlensäure in Form gelber Flocken erhalten.

Die Diazokomponente, die sich im Filtrat befindet, wird diazotiert und mit R-Salz zu einem Azofarbstoff gekuppelt, dessen Absorptionsspektrum bestimmt wird.

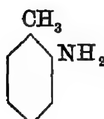
II. Eigenschaften der Spaltprodukte.

A. Diazokomponenten.

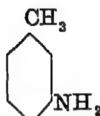
1. Unsulfurierte Amine.



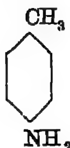
Anilin: Smp.-6°, flüssig, Sdp. 184,4°, wasserdamp flüchtig, Chlorhydrat Smp. 198°, Acetylderivat Sm 114°, Benzoylderivat Smp. 163°, p-Toluolsulfoderiv Smp. 103°.



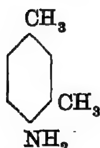
2-Toluidin: flüssig, Sdp. 197—200°, wasserdamp flüchtig, Chlorhydrat Smp. 225—226°, Acetylderivat Sm 109—110°, Benzoylderivat Smp. 142—43°, p-Tolu sulfoderivat Smp. 108°.



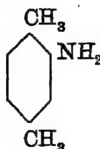
3-Toluidin: flüssig, Sdp. 203°, wasserdampfflücht Acetylderivat Smp. 65,5°, Benzoylderivat Smp. 12 p-Toluolsulfoderivat Smp. 114°.



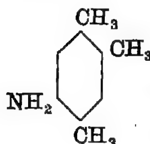
4-Toluidin: Smp. 45°, Sdp. 200,4°, wasserdam flüchtig, Pikrat Smp. 169°, Acetylderivat Smp. 153° (14 Benzoylderivat Smp. 158°, p-Toluolsulfoderivat Sm 117°.



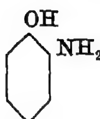
1, 3, 4-Xylidin: flüssig, Sdp. 212°, wasserdam flüchtig, Acetylderivat Smp. 129°, Benzoylderivat Sm 192°.



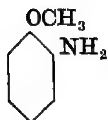
1, 4, 2-Xylidin: Smp. 15,5°, Sdp. 215°, Acet derivat Smp. 180°, Benzoylderivat Smp. 140°, p-Tolu sulfoderivat Smp. 119°, mit Chromsäuregemisch entst p-Xylochinon Smp. 124°.



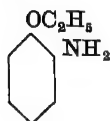
1, 2, 4, 5-Cumidin: Smp. 62—64° (68) Sdp. 234—2 wasserdampfflüchtig, Acetylderivat Smp. 161°, Benzo derivat Smp. 167°, mit Chromsäure entsteht p-Xyloc non Smp. 124°.



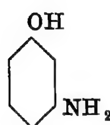
2-Aminophenol: Smp. 170°, sublimiert (Ursol G N-Acetylderivat Smp. 201°, Methylbenzoxazol Sdp. bis 201°, N-Benzoylderivat Smp. 167°, Phenylbenzoxa Smp. 103°, Dibenzoylderivat Smp. 182°, p-Toluolsu derivat Smp. 138°.



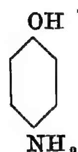
2-Anisidin: Smp. 5°, Sdp. 226° (Echtrot BB Base), Acetylderivat Smp. 84°, Benzoylderivat Smp. 59,8°, p-Toluolsulfoderivat Smp. 127°.



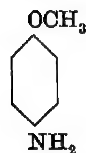
2-Phenetidin: flüssig, Sdp. 228°, wasserdampfflüchtig, Acetylderivat Smp. 84°, Benzoylderivat Smp. 57°.



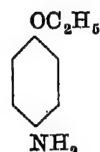
3-Aminophenol: Smp. 123° (Fuscamin D BASF), N-Acetylderivat Smp. 148—49°, N-Benzoylderivat Smp. 174°, Dibenzoylderivat Smp. 153°, N-Toluolsulfoderivat Smp. 157°.



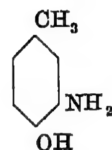
4-Aminophenol: Smp. 184° (Zersetzung, sublimiert z. T.), (Ursol P), Chlorhydrat Smp. 183°, N-Acetylderivat Smp. 168—69°, N-Benzoylderivat Smp. 227°, Dibenzoylderivat Smp. 231°, N-p-Toluolsulfoderivat Smp. 143°, O-p-Toluolsulfoderivat Smp. 142°, dasselbe gekuppelt mit β-Naphthol Smp. 157°, Alkalische Lösungen werden an der Luft violett, mit Chromsäure entsteht p-Chinon.



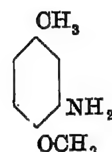
4-Anisidin: Smp. 52°, Sdp. 246°, Acetylderivat Smp. 127°, Benzoylderivat Smp. 153—54°, p-Toluolsulfoderivat Smp. 114°.



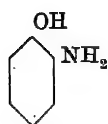
4-Phenetidin: Smp. 2,4°, Sdp. 253—54°, Chlorhydrat Smp. 234°, Acetylderivat (Phenacetin) Smp. 135°, Benzoylderivat Smp. 173°, p-Toluolsulfoderivat Smp. 106—107°.



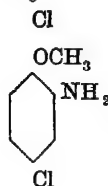
3-Amino-4-kresol: Smp. 135°, N-Acetylderivat Smp. 159—60, Benzoylderivat Smp. 191°, O-Acetyl-N-benzoylderivat Smp. 134°, O-Benzoyl-N-acetylderivat Smp. 146°, Diacetylderivat Smp. 145°; wird mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung rot.



3-Amino-4-kresolmethyläther (Kresidin): Smp. 51,5°, Sdp. 235°, wasserdampfflüchtig, Acetylderivat Smp. 110°, Benzoylderivat Smp. 60°.



2-Amino-4-chlorphenol: Smp. 139°, Dibenzoylderivat Smp. 223—25°.



4-Chlor-2-anisidin: Smp. 82° (Echtrot R Base), wasserdampfflüchtig, Acetylderivat Smp. 104°, Pikrat Smp. 194° (Zersetzung), Benzoylderivat Smp. 77,5—78°.

In den D. R. P. 214 496 und 216 642 von Bayer[1] sind folgende Aminodiphenyläther und deren Sulfosäuren beschrieben:

4-Aminodiphenyläther: Smp. 84°, Acetylderivat Smp. 127°.

4-Chlor-2-aminodiphenyläther: Smp. 45°.

4-Chlor-2-aminophenyl-3'-tolyläther: Smp. 43,5°, Sdp. 210° (17 mm).

4-Chlor-2-aminophenyl-4'-tolyläther: Smp. 55,5°.

4,2'-Dichlor-2-aminodiphenyläther: flüssig, Sdp. 197° (23 mm).

4'-Chlor-2-aminodiphenyläther: flüssig, Sdp. 208° (26 mm).

4,4'-Dichlor-2-aminodiphenyläther: Smp. 65°.

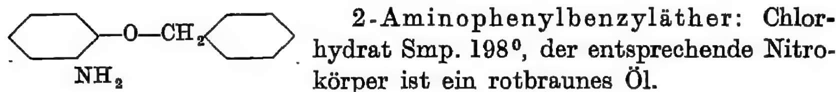
2'-Chlor-4-aminodiphenyläther: Smp. 82,5°.

4'-Chlor-4-aminodiphenyläther: Smp. 100°.

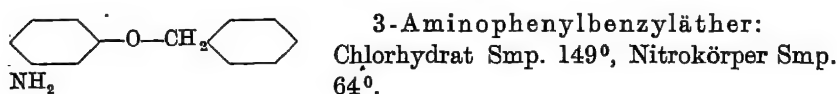
2,4'-Dichlor-4-aminodiphenyläther: Smp. 74°.

[1] Friedl. 9 (1908), 319, 320; siehe auch Analyse von Polarbrillantrot B S. 113.

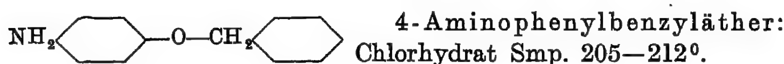
Aminophenylbenzyläther sind beschrieben in den D. R. P. 141 516, 142 061 und 142 899 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst[1].



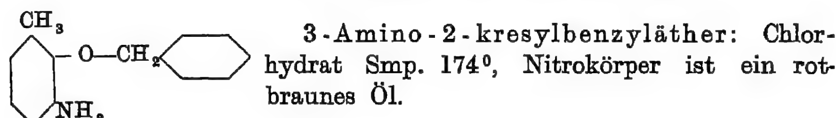
2-Aminophenylbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 198°, der entsprechende Nitrokörper ist ein rotbraunes Öl.



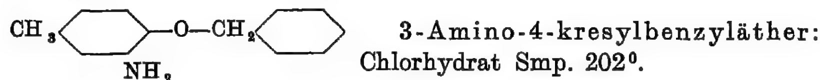
3-Aminophenylbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 149°, Nitrokörper Smp. 64°.



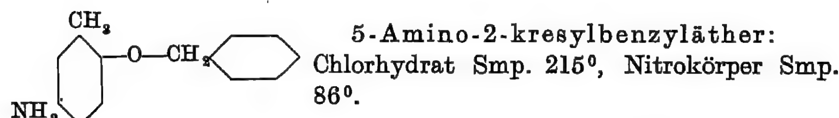
4-Aminophenylbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 205—212°.



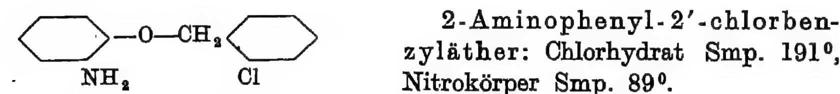
3-Amino-2-kresylbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 174°, Nitrokörper ist ein rotbraunes Öl.



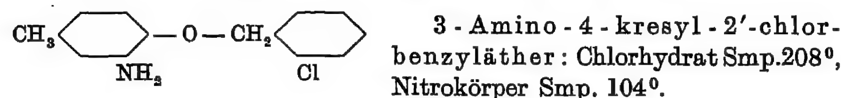
3-Amino-4-kresylbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 202°.



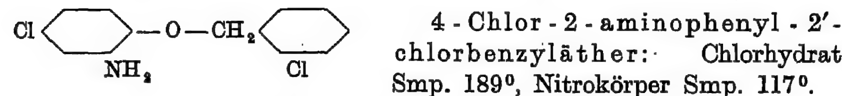
5-Amino-2-kresylbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 215°, Nitrokörper Smp. 86°.



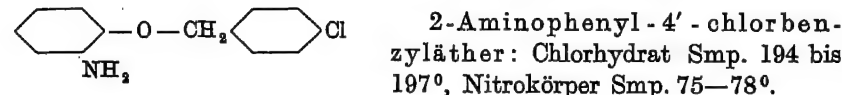
2-Aminophenyl-2′-chlorbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 191°, Nitrokörper Smp. 89°.



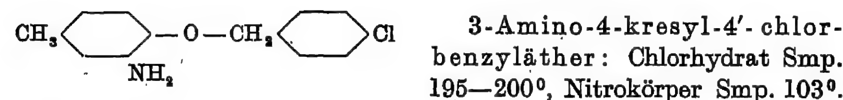
3-Amino-4-kresyl-2′-chlorbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 208°, Nitrokörper Smp. 104°.



4-Chlor-2-aminophenyl-2′-chlorbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 189°, Nitrokörper Smp. 117°.

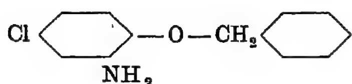


2-Aminophenyl-4′-chlorbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 194 bis 197°, Nitrokörper Smp. 75—78°.

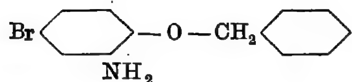


3-Amino-4-kresyl-4′-chlorbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 195—200°, Nitrokörper Smp. 103°.

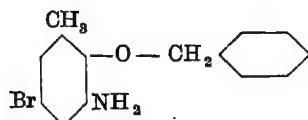
[1] Friedl. 9 (1902), 465, 463, 466; siehe auch Analyse von Polarbrillantrot 3 B.



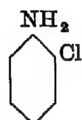
4-Chlor-2-aminophenylbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 168—73°, Nitrokörper Smp. 86°.



4-Brom-2-aminophenylbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 187°, Nitrokörper Smp. 88—90°.



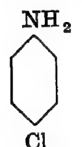
5-Brom-3-amino-2-kresylbenzyläther: Chlorhydrat Smp. 245—250°, Nitrokörper flüssig.



2-Chloranilin: Smp. 71°, Sdp. 232° (Echtgelb-G-Base) wasserdampfflüchtig, Acetylderivat Smp. 87°, Benzoylderivat Smp. 99°, p-Toluolsulfoderivat Smp. 105°.



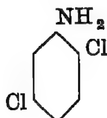
3-Chloranilin: flüssig, Sdp. 230° (Echtorange GC-Base), wasserdampfflüchtig, Acetylderivat Smp. 72°, Benzoylderivat Smp. 118°.



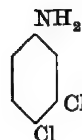
4-Chloranilin: Smp. 71°, Sdp. 232°, wasserdampfflüchtig, Acetylderivat Smp. 172,5°, Benzoylderivat Smp. 187°, p-Toluolsulfoderivat Smp. 95°.



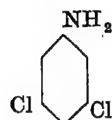
2,4-Dichloranilin: Smp. 63°, Sdp. 245°, Acetylderivat Smp. 143°, Benzoylderivat Smp. 117°.



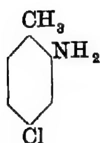
2,5-Dichloranilin: Smp. 50°, Sdp. 251°, (Echtscharlach GGS-Base) Acetylderivat Smp. 132 (143—44), Benzoylderivat Smp. 120°.



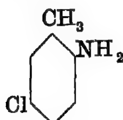
3,4 Dichloranilin: Smp. 71°, Sdp. 272°, Acetylderivat Smp. 120°, Benzoylderivat Smp. 71°.



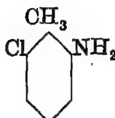
3,5-Dichloranilin: Smp. 50,5°, Sdp. 259—60°, Acetylderivat Smp. 186°.



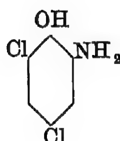
4-Chlor-2-toluidin: Smp. 21—22°, Sdp. 237°, (Echtrot KB-Base), Acetylderivat Smp. 130—31°, Benzoylderivat Smp. 143°.



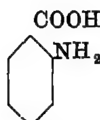
5-Chlor-2-toluidin: Smp. 29—30°, Sdp. 236—238° (Echtrot TR-Base), Acetylderivat Smp. 140°, Benzoylderivat Smp. 169°.



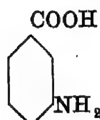
6-Chlor-2-toluidin: Smp. 5,5°, Sdp. 245° (Echtscharlach TR-Base), Acetylderivat Smp. 156°, Benzoylderivat Smp. 173°.



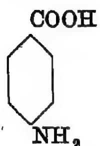
2-Amino-4, 6-dichlorphenol: sublimiert bei 120°, unbeständig, gibt keine Alkalisalze.



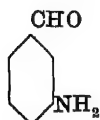
2-Aminobenzoesäure (Anthranilsäure): Smp. 144—45°, Chlorhydrat Smp. 191°, Sulfat (+2 H_2O) Smp. 188°, Acetylderivat Smp. 185°, Benzoylderivat Smp. 177° (181), Anilid Smp. 126°, p-Toluolsulfoderivat Smp. 227°. Erhitzt mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure Smp. 122°, mit salpetriger Säure Salicylsäure, Smp. 155—56°.



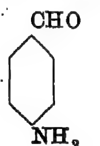
3-Aminobenzoesäure (Benzaminsäure): Smp. 174°, nicht wasserdampfflüchtig, Sulfat (+2 H_2O) Smp. 225°, Anilid Smp. 129° (140), Acetylderivat Smp. 248°.



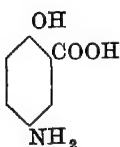
4-Aminobenzoesäure: Smp. 186°, nicht wasserdampfflüchtig, Acetylderivat Smp. 250°, Benzoylderivat Smp. 278°; mit rauchender Salpetersäure entsteht Pikrinsäure Smp. 122°.



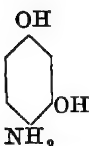
3-Aminobenzaldehyd: gelb, amorph, leicht löslich in Äther und Säuren.



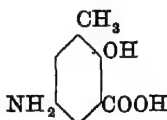
4-Aminobenzaldehyd: Smp. 69,5°—71,5°, Acetylderivat Smp. 154,5—156°.



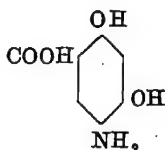
4-Aminophenol-2-carbonsäure (p-Amin cylsäure): Zersetzt sich bei 280° (340) unter I von p-Aminophenol. Löst sich nur leicht in Salzsäu Alkalien. Sulfat Smp. 334°, Acetylderivat Smp Benzoylderivat Smp. 252°; mit Ferrichlorid ε kirschrot, dann schwarzbrauner Niederschlag.



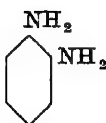
4-Aminoresorcin: Alkalische Lösung an d zuerst blau, dann grün und zuletzt gelbbraun. Tribenzoylderivat Smp. 172°



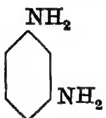
5-Amino-2-kresol-3-carbonsäure (p-A o-kresotinsäure): Smp. 267° (über 300) unter Zers Löst sich nur leicht in konzentrierter Salzsäure u kalien. Durch Destillation mit Ätzkali entsteht 5- 2-kresol Smp. 173°, dessen Acetylderivat Smp.



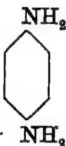
4-Aminoresorcin-6-carbonsäure (Amino cylsäure): Smp. 193°, Chlorhydrat blaugrüne K Smp. 212—13°, Sulfat Smp. 226°.



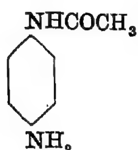
1,2-Phenylendiamin: Smp. 102—03°, Sd bis 258°, Diacetylderivat Smp. 185—86°, Methylbe dazol Smp. 175°, Dibenzoylderivat Smp. über Phenanthrazin Smp. 217°. Dessen Lösung in Sch säure braunrot $\lambda = 576, 517{,}5, 484{,}5\ \mu\mu$. Beim Verd der schwefelsauren Lösung fällt die gelbe Base aus, die in Äthe Fluoreszenz löslich ist. Ferrichlorid bildet rubinrotes Diaminophe



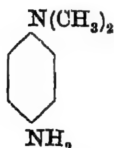
1,3-Phenylendiamin: Smp. 63°, Sdp. 282 Monoacetylderivat Smp. 87°, Diacetylderivat Smp Dibenzoylderivat Smp. 240°; Phenylenbraunreakt



1,4-Phenylendiamin: Smp. 140°, Sdp. 267° rein D-Ciba), Monoacetylderivat Smp. 162°, Dia derivat Smp. über 300°, Dibenzoylderivat Smp. 300°; Oxydation in Gegenwart von Anilin oder o-To gibt blaue Indamine, in Gegenwart von Schwefelw stoff mit Ferrichlorid Lauthsches Violett.



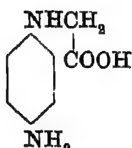
4-Aminoacetanilid: Smp. 162°, siehe unter 1,4-Phenylendiamin.



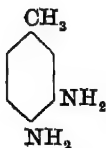
4-Aminodimethylanilin: Smp. 41°, Sdp. 257°, Acetylderivat Smp. 132°, Benzoylderivat Smp. 222°. Im Salzsäurestrom entsteht bei 180° 1,4-Phenylendiamin. Methylenblaureaktion.



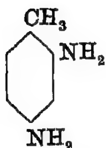
4-Aminodiphenylamin: Smp. 66° (61), Sdp. (in H_2-Atm.) 354°, Acetylderivat Smp. 238°. In saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und einer Spur Ferrosulfat indigoblauer Niederschlag von Willstätters Imid. Mit Ferrichlorid zuerst rot, dann grüner Niederschlag, welcher in Schwefelsäure mit roter Farbe löslich ist.



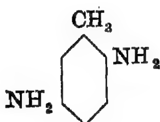
4-Aminophenylglycin: Smp. 208° (bei 180° wird die Substanz zuerst gelb und schmilzt dann bei 208° unter Zersetzung), saure oder alkalische Lösungen werden an der Luft violett, mit Ferrichlorid zuerst grün, dann violett.



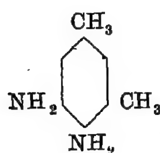
3,4-Diaminotoluol: Smp. 88,5°, Sdp. 265°, 3-Acetylderivat Smp. 95°, Methylbenzimidazol Smp. 145 bis 150°; 4-Acetylderivat Smp. 111°, Methylbenzimidazol Smp. 203°; Diacetylderivat Smp. 210°, Dibenzoylderivat Smp. 263—64°, 3-Benzoylderivat Smp. 158°, 4-Benzoylderivat Smp. 193—94°, Phenanthrazin Smp. 212—13°, dessen Lösung in Schwefelsäure braunrot $\lambda = 525, 491\ \mu\mu$; beim Verdünnen fällt die gelbe Base aus, die in Äther ohne Fluoreszenz löslich ist.



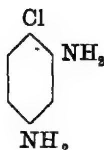
2,4-Diaminotoluol: (m-Toluylendiamin) Smp. 99°, Sdp. 280°, 2-Acetylderivat Smp. 140°, 4-Acetylderivat Smp. 161°, Diacetylderivat Smp.224°, Dibenzoylderivat Smp. 224°, Phenylenbraunreaktion.



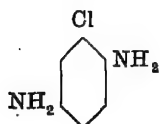
2,5-Diaminotoluol: (p-Toluylendiamin) Smp. 64°, Sdp. 274°, Diacetylderivat Smp. 224°, dasselbe oxydiert mit Kaliumpermanganat, gibt 2,5-Diacetylaminobenzoesäure Smp. 262°. Oxydation in Gegenwart von Anilin oder o-Toluidin blaugrüne Indamine.



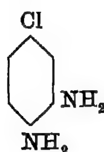
4,5-Diamino-1,3-dimethylbenzol: Smp. 77—78° mit Ferrichloridlösung rot. Die Lösung des Phenanthrazins in Schwefelsäure braunrot $\lambda = 526, 493\ \mu\mu$, beim Verdünnen fällt die gelbe Base aus, die in Äther ohne Fluoreszenz löslich ist.



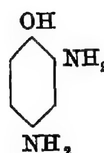
2,4-Diaminochlorbenzol: Smp. 89°, Diacetylderivat Smp. 242—43°, Dibenzoylderivat Smp. 178° Phenylenbraunreaktion.



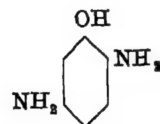
2,5-Diaminochlorbenzol: Smp. 64°, Diacetylderivat Smp. 196—97°. Dibenzoylderivat Smp. 228°.



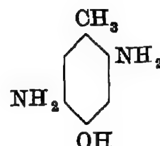
3,4-Diaminochlorbenzol: Smp. 72°, Diacetylderivat Smp. 201°, Dibenzoylderivat Smp. 230°, Phenanthrazin Smp. 243°, dessen Lösung in Schwefelsäure braunrot $\lambda = 523, 494\ \mu\mu$, beim Verdünnen fällt die gelbe Base aus, die in Äther nur wenig ohne Fluoreszenz löslich ist.



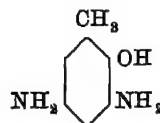
2,4-Diaminophenol: Smp. 78—80° (Zersetzung), unbeständig, alkalische Lösungen werden blau, Diacetylderivat Smp. 220—22°, Triacetylderivat Smp. 180—82° (mit kalter verdünnter NaOH entsteht daraus das Diacetylderivat). Dibenzoylderivat Smp. 185°, Tribenzoylderivat Smp. 240—42°.



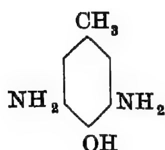
2,5-Diaminophenol: Wässerige Lösung des Chlorhydrates rasch violett. Diacetylderivat Smp. 265°, Triacetylderivat Smp. 234°.



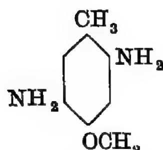
2,5-Diamino-4-kresol: Mit alkalischer α-Naphthollösung blaue Indophenolreaktion. Methyläther Smp. 166° (Zersetzung), dessen Monoacetylderivat Smp. 125°, Diacetylderivat Smp. 165°.



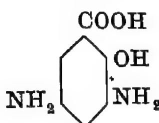
3,5-Diamino-2-kresol: Freie Base sehr unbeständig, Chlorhydrat farblose Nadeln.



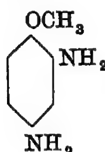
3,5-Diamino-4-kresol: Äthyläther destilliert unzersetzt. Gibt Chrysoidinreaktion. Mit Nitrosodimethylanilin entsteht ein blauer Farbstoff, der bei langem Kochen violettrot wird.



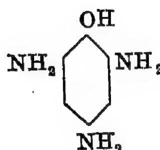
2,5-Diamino-4-kresolmethyläther: Smp. 166° (Zersetzung), wässerige Lösung wird an der Luft bald grün, mit alkalischer β-Naphthollösung Indophenolreaktion.



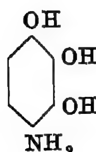
3,5-Diamino-2-oxybenzoesäure: Schlecht löslich in kaltem Wasser, gut in heißem; mit neutralem Ferrichlorid braunrot.



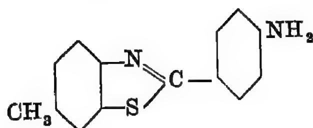
2,4-Diaminoanisol: (Ursol SC-Agfa ?) Mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat charakteristisches Indamin, braunrote Nadeln Smp. 258° aus Benzol.



2, 4, 6-Triaminophenol: Freie Base sehr unbeständig, mit Ferrichlorid intensiv blau (Aminodiiminophenol), Pikrat Smp. 96—97°, Triacetylderivat Smp. 279°, Tetraacetylderivat Smp. 255° (Zersetzung), Tetrabenzoylderivat Smp. 256°.

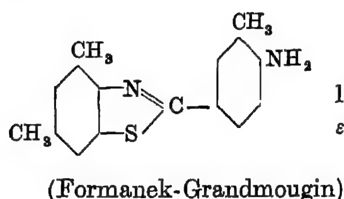


4-Aminopyrogallol: Freie Base sehr unbeständig, alkalische Lösungen werden blau, dann violett, mit Ammoniak über blau nach rot, mit Ferrichlorid intensiv blau und dann braun. Mit Benzoylchlorid erhitzt entsteht Dibenzoyldioxyphenylbenzoxazol Smp. 144°.



Dehydrothio-p-toluidin: Smp. 191°, Sdp. 434°, alkoholische Lösung fluoresziert blau, durch Zinkstaubdestillation entsteht p-Toluidin. Pikrat Smp. 204—06°, Acetylderivat Smp. 225—27°. Diazotiert und gekuppelt mit β-Naphthol Smp. 214°, dessen Lösung in Schwefelsäure violett.

Gekuppelt mit ε-Säure Erika 2 GN λ_{H_2O} = 542,5, 503,5 μμ,
(Formanek-Grandmougin) $\lambda_{C_2H_5OH}$ = 545,0, 505,5 μμ,
$\lambda_{H_2SO_4}$ = 587 schwach.

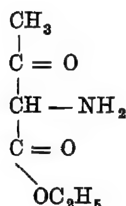


(Formanek-Grandmougin)

Dehydrothio-m-xylidin: Smp. 107°, Sdp. 283° (14 mm). Gekuppelt mit ε-Säure Erika B extra

$\lambda_{H_2O} = 553$, $512{,}5\ \mu\mu$,
$\lambda_{C_2H_5OH} = 548{,}5$, $508{,}5\ \mu\mu$,
$\lambda_{H_2SO_4} = 586$, $550{,}5\ \mu\mu$.

(Eine vollständige Zusammenstellung der Literatur und Eigenschaften einiger Homologen und Analogen des Dehydrothiotoluidins findet man in der Diss. H. Hauser E. T. H. Zürich 1928, Helv. Chim. Acta 1928, 203.)



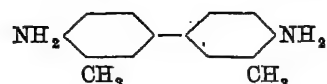
Aminoacetessigester: Chlorhydrat Smp. 95° (Zersetzung), freie Base geht an der Luft in gefärbte Substanzen über, die über 250° sich zersetzen ohne zu schmelzen. Mit Alkali Dimethylpyrazindicarbonsäure Smp. 86°, Pikrat Smp. 129°, mit Phenylhydrazin Phenylmethylpyrazolonazobenzol Smp. 155°.



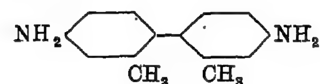
4-Amino-4′-oxydiphenyl: Smp. 217,5°, N-Acetylderivat Smp. 225°, aus dem Diazoniumsalz 4,4′-Diphenol Smp. 274—75°.



Benzidin: Smp. 127—28°, Sdp. 400° (740 mm), (Echtcorinth B-Base) Sulfat schwerlöslich in Wasser, Chromat charakteristische tiefblaue Nadeln. Pikrat Smp. 190°, Monoacetylderivat Smp. 199°, Diacetylderivat Smp. 315° (330), Monobenzoylderivat Smp. 203—05°, Dibenzoylderivat Smp. 352°. Farbstoffe aus Benzidin haben Affinität zu Baumwolle.



o-Tolidin: Smp. 127—29°, (Echtblau R-Base) Sulfat schwer löslich, Dipikrat Zersetzungspunkt 215°, Diformylderivat Smp. 254°, Monoacetylderivat Smp. 103° (+ 1 H_2O), Diacetylderivat Smp. 306°, Monobenzoylderivat Smp. 198—200°, Dibenzoylderivat Smp. 265°. Farbstoffe aus o-Tolidin haben Affinität zu Baumwolle.



m-Tolidin: Smp. 109°. Farbstoffe aus m-Tolidin haben keine Affinität zu Baumwolle.

NH_2 — NH_2, OC_2H_5

o-Äthoxybenzidin: Smp. 139°, S 300°, Sulfat schwerlöslich in Wasser, lei in verd. Salzsäure. Monoacetylderivat Sı 137—38° (Acetylgruppe im nicht substituierten Kern), Dibenzoylderi Smp. 240°. Mit HCl im Bombenrohr erhitzt entsteht Oxybenzidin, S: 185°. Farbstoffe aus o-Äthoxybenzidin haben Affinität zu Baumw‹

NH_2 — NH_2, OCH_3, OCH_3

o-Dianisidin: Smp. 137—38° (bis 72), (Echtblau B-Base) Sulfat sch löslich, Monoacetylderivat (+ 1 H_2O) S: 67°, verliert bei 100° das Kristallwasser und schmilzt dann bei 1 Diacetylderivat Smp. 231°, Dibenzoylderivat Smp. 265° (236°). F stoffe aus o-Dianisidin haben Affinität zu Baumwolle.

NH_2 — NH_2, Cl, Cl

o, o′-Dichlorbenzidin: Smp. bis 33°, Sulfat sehr schwer löslicl Wasser. Monoacetylderivat Smp. 10‹ 05°, Diacetylderivat Smp. 302°, Dibenzoylderivat Smp. 265°. F stoffe aus o, o′-Dichlorbenzidin haben Affinität zu Baumwolle.

NH_2 — NH_2, Cl, Cl

m, m′-Dichlorbenzidin: Smp.] Farbstoffe daraus haben keine Affi zu Baumwolle.

NH_2, NH, NH_2

2,4-Diaminodiphenylamin: ꞩ 130°, Diacetylderivat Smp. 188°.

NH, NH_2, NH_2

2,4′-Diaminodiphenylamin:] sig, Diacetylderivat Smp. 203°. Mit richlorid grün, nachher purpur. Oxyd: mit Bichromat führt zu einem Aminophenazin vom Smp. 265—6:

NH_2, NH, NH_2

4,4′-Diaminodiphenylamin: 158°, (Ursol DD), wässerige Lösung mit Ferrichlorid grün. Sulfat schwer löslich. Monacetylderivat 178°, in Salzsäure mit Ferrichlorid wird es rotviolett. Diacetylde Smp. 239°. Das Diamin oxydiert mit Bichromat gibt blaue Inda: in Gegenwart von Anilin Phenosafranin.

NH_2, NH, NH_2, CH_3, CH_3

4,4′-Diamino-3,3′-ditolyla flüssig, Sdp. 312° (727 mm Zersetz die schwefelsaure Lösung wird mit ꟾ zuerst gelb, dann grün und zuletzt rotbraun.

NH_2 — NH — NH_2, NH_2

2, 4, 4′ - Triaminodiphenylam Oxydation mit Bichromat in Gegenw von Anilin führt zu Aminophenosafra

NH_2 — CH_2 — NH_2

4,4′-Diaminodiphenylmeth Smp. 88—89°, Sdp. 398—99°, I cetylderivat Smp. 228°, Dibenzoylderivat Smp. 244°.

NH_2 — CH_2 — NH_2, CH_3, CH_3

4,4′- Diamino-3,3′-ditol methan: Smp. 123°, Dibenz derivat Smp. 207—08°. Das Ch hydrat wird beim Erwärmen mit Ferrichlorid tiefviolett.

CH_3, CH_3, NH_2 — CH_2 — NH_2, CH_3, CH_3

4,4′-Diamino- 2,5,2′,5′ -di lylmethan: Smp. 144° (138— Dibenzoylderivat Smp. 247—48°, 4 Dioxydixylylmethan Smp. 181°. Chlorhydrat wird beim Erwärmen mit Ferrichlorid tief violett.



4, 4′-Diaminodiphenylharnstoff: Sublimiert 310° ohne zu schmelzen. Diacetylderivat Smp. 344°. Chl hydrat mit Ferrichlorid violett.

NH_2 — NH — C(=S) — NH — NH_2

4,4′-Diaminodiphen thioharnstoff: Smp. 19

NH_2 — S — NH_2

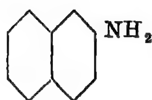
4,4′- Diaminothiodiphen (Thioanilin): Smp. 105—108°, S fat schwer löslich in Wasser, Diacetylderivat Smp. 214—16°. Durch wärmen mit Salpetersäure entsteht Schwefelsäure und Pikrinsäu

CH_3 — N(O)N — CH_3, NH_2, NH_2

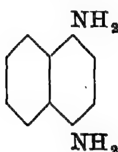
Azoxytoluidin: Sm 168°, Diacetylderivat Sm 290°.

NH_2

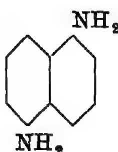
α-Naphthylamin: Smp. 50°, Sdp. 300° (Echtgra B Base), wasserdampfflüchtig, Acetylderivat Smp. 15 Benzoylderivat Smp. 156°, Pikrat Smp. 161° (Zersetzun p-Toluolsulfoderivat Smp. 157°. Mit Ferrichlorid tief bl



β-Naphthylamin: Smp. 111—12°, Sdp. 306°, wenig wasserdampfflüchtig, Acetylderivat Smp. 134 bis 136°, Benzoylderivat Smp. 157°, p-Toluolsulfoderivat Smp. 133°.

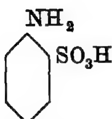


1,4-Diaminonaphthalin: Smp. 120°, sehr unstabil, Diacetylderivat Smp. 304°, Dibenzoylderivat Smp. 186°, Sulfat schwer löslich, mit Salpetersäure oder Chromsäure entsteht α-Naphthochinon. Smp. 125° (siehe auch S. 69).

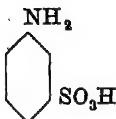


1,5-Diaminonaphthalin: Smp. 189,5°, Diacetylderivat Smp. über 360°, Tetrazoverbindung verkocht mit Kupferchlorürlösung 1,5-Dichlornaphthalin Smp. 106 bis 107°. Freie Base in Wasser suspendiert mit Ferrichlorid blauviolett.

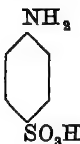
2. Aminosulfosäuren.



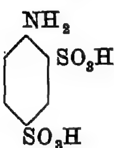
2-Anilinsulfosäure (Orthanilsäure): Rhomboedrische Kristalle oder vierseitige Säulen. Ba-Salz gibt mit Bromwasser Tribromanilin vom Smp. 119° und dibromanilinsulfosaures Barium. 1 T. freie Säure löst sich bei Zimmertemperatur in 60 T. Wasser. Kaliumpermanganat oxydiert zu Azobenzoldisulfosäure. (Siehe auch Tafel I).



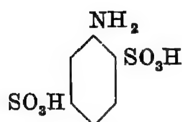
3-Anilinsulfosäure (Metanilsäure): Lange farblose Nadeln. 1 T. Säure löslich in 68 T. Wasser bei 15°. Chlorhydrat Smp. 235° (Zersetzung). Freie Säure wird nicht acetyliert. Sulfonamid Smp. 142°, Acetylsulfonamid Smp. 216—19°. Mit Kaliumpermanganat entsteht Azobenzoldisulfosäure. (Siehe auch Tafel II).



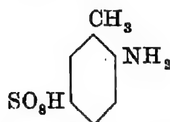
4-Anilinsulfosäure (Sulfanilsäure): Schwer löslich in kaltem Wasser, 1 T. in 166 T. Wasser bei 10°. Rhombische Tafeln oder monokline Kristalle. Ba-Salz gibt mit Bromwasser Tribromanilin. Acetylsulfanilsäurechlorid Smp. 149°, Äthylester Smp. 115°. Benzoylsulfanilsäurechlorid Smp. 176°. Mit Chromsäuremischung oder Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon, mit Kaliumpermanganat Azobenzoldisulfosäure. (Siehe auch Tafel I)



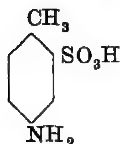
Anilin-2,4-disulfosäure: Gut löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich über 120°. Säurechlorid Smp. 63°. Amid Smp. 235° (229). Mit Bromwasser entsteht zum Teil Tribromanilin. Reinigung am besten über das Bleisalz.



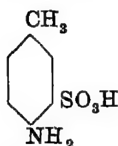
Anilin-2,5-disulfosäure: leicht löslich in Wasser. Durch Erhitzen mit Wasser im Bombenrohr entsteht Anilin-3-sulfosäure.



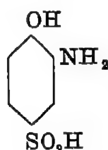
2-Toluidin-5-sulfosäure: Wenig löslich in kaltem Wasser, 1 T. in 31,5 T. Wasser bei 19°. Sulfamid Smp. 175°, dessen Chlorhydrat Smp. 240°. Durch Erhitzen der wässerigen Lösung auf 180—200° entsteht o-Toluidin und Schwefelsäure. Mit Bromwasser bildet sich Dibrom-o-toluidin, mit Oxydationsmitteln Toluchinon. Die kalte wässerige Lösung wird mit wenig Bleisuperoxyd rosa, dann grün und mit mehr PbO_2 schwarzviolett.



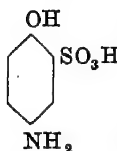
4-Toluidin-2-sulfosäure: Monokline Kristalle, schwer löslich in kaltem Wasser. 100 g wässerige Lösung enthalten 0,45 g Säure bei 20°. Unlöslich in Alkohol. Sulfochlorid Smp. 124°. Anilid Smp. 220°. Mit Bleisuperoxyd gelbrot, mit Ferrichlorid beim Erwärmen bordeaurot, mit Bromwasser Bromtoluolsulfosäure.



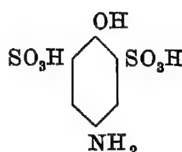
4-Toluidin-3-sulfosäure: Schwefelgelbe Nadeln, 1 T. löslich in 10 T. kaltem Wasser, löslich in Alkohol. Durch Erhitzen der wässerigen Lösung erhält man bei 180° p-Toluidin. Durch Alkalischmelze p-Oxybenzoesäure. Die wässerige Lösung wird mit PbO_2 weinrot. Mit Bromwasser entstehen Di- und Tribromtoluidin neben Bromtoluidinsulfosäure.



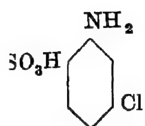
2-Aminophenol-4-sulfosäure: Kurze monokline Säulen, wenig löslich in kaltem Wasser. In kochendem Wasser unbeständig. Anilid Smp. 205°.



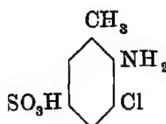
4-Aminophenol-2-sulfosäure: Sehr kleine Würfel oder feine Nadeln, unlöslich in Wasser und Alkohol. Anilid Smp. 98°. Mit Ferrichlorid violett. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wird die Sulfogruppe abgespalten. Silbernitratlösung wird durch ammoniakalische Lösung sofort reduziert.



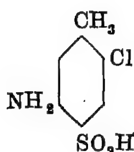
4-Aminophenol-2,6-disulfosäure: Feine, seideglänzende zerfließliche Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die sauren Alkalisalze sind schwer löslich in kaltem Wasser. Lösungen von Säure oder Salzen mit Ferrichlorid violett.



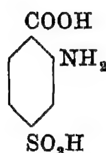
3-Chloranilin-6-sulfosäure: Rötliche Kristalle, schwer löslich in Wasser. Durch Entamidierung entsteht p-Chlorbenzolsulfosäure, deren Chlorid Smp. 52°, Sulfonamid Smp. 140°.



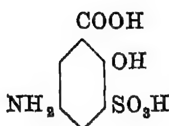
3-Chlor-2-toluidin-5-sulfosäure: Leicht löslich in Wasser. Mit Schwefelsäure von 75% wird bei 150—60° die Sulfogruppe abgespalten.



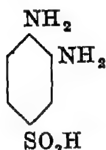
2-Chlor-5-toluidin-4-sulfosäure: Wenig löslich in Wasser. Lösungen in Natriumacetat werden mit Ferrichlorid braun. Diazokörper wenig löslich. Bromwasser entfärbt unter Bildung von 6-Chlor-2,4-dibrom-3-toluidin Smp. 99,5°. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure von 75% wird die Sulfogruppe abgespalten unter Bildung von 6-Chlor-3-toluidin Smp. 83°, Sdp. 241°.



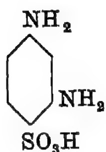
2-Amino-4-sulfobenzoesäure: Gelbliche rhombische Tafeln, wenig löslich in Wasser. Säure und Salze fluoreszieren in verdünnter Lösung blaurot. Überführung in Thioindigoderivate über Sulfophenylthioglykol-o-carbonsäure.



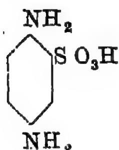
5-Amino-2-oxy-3-sulfobenzoesäure: Wenig löslich in kaltem Wasser. Mit Chromsäure rotbraune Farbe.



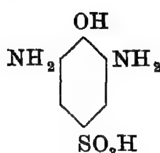
1,2-Diaminobenzol-4-sulfosäure: Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wässerige Lösung mit Ferrichlorid rotbraun. Kondensation mit Phenanthrenchinon zum Sulfophenanthrazin, das in Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löslich.



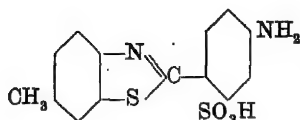
1,3-Diaminobenzol-4-sulfosäure: Dimorph, bräunliche monokline Tafeln oder trikline Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser. Phenylenbraunreaktion. Läßt sich in wässeriger Lösung mit Essigsäureanhydrid monoacetylieren und nachher diazotieren.



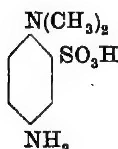
1,4-Diaminobenzol-2-sulfosäure: Ziemlich löslich in Wasser, wenig in Alkohol. In Gegenwart von m-Toluylendiamin mit Ferrichlorid Indaminreaktion, in Gegenwart von α-Naphtholnatrium, Indophenol. Läßt sich mit Essigsäureanhydrid in wässeriger Lösung monoacetylieren und nachher diazotieren.



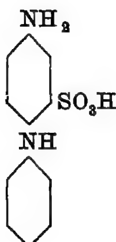
2,6-Diaminophenol-4-sulfosäure: Lösungen mit Oxydationsmitteln tief braun. Beständiges, gut lösliches Tetrazoderivat. Mit β-Naphthol blauschwarzer Farbstoff, in wässeriger Lösung violett, mit Säure rot.



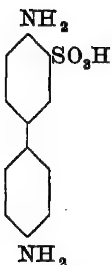
Dephydrothio-p-toluidinsulfosäure: Gelbe Nadeln, fast unlöslich in Wasser, Alkohol oder Äther. Salze fluoreszieren blau. Mit NaOCl entsteht Chloramingelb M.



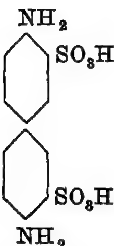
4-Aminodimethylanilin-3-sulfosäure: Kristalle, löslich in Alkohol und sehr löslich in Wasser.



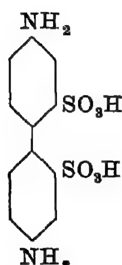
4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure: Gut löslich in Wasser. Lösungen werden rasch dunkel. Mit Ferrichlorid über rot nach violett und dann dunkler Niederschlag. Anilid Smp. 171°.



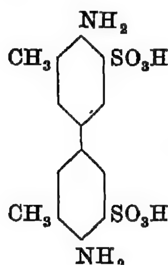
Benzidin-3-sulfosäure: Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Na-Salz des Diacetylderivates schwer löslich in Wasser, Farbstoffe daraus haben Affinität zu Baumwolle.



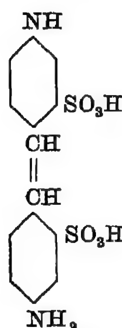
Benzidin-3,3′-disulfosäure: Schwer löslich in kochendem Wasser. Wässerige Lösung wird mit Bromwasser grün. Säure löslich in konzentrierten Säuren. Farbstoffe daraus haben Affinität zu Baumwolle.



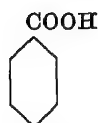
Benzidin-2,2'-disulfosäure: Wenig löslich in heißem Wasser. Amid Smp. 278°, dessen Chlorhydrat Smp. 205°. Durch Alkalischmelze erhält man 4,4'-Diaminodiphenylenoxyd Smp. 150—52°. Farbstoffe aus der 2,2'-Disulfosäure haben keine Affinität zu Baumwolle.



o-Tolidin-o-disulfosäure: Leicht löslich in heißem Wasser. Tetrazoderivat unlöslich in Wasser. Salze leicht löslich in Wasser. Farbstoffe daraus haben Affinität zu Baumwolle.



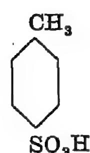
Diaminostilbendisulfosäure: Gelbe Nädelchen, unlöslich in Alkohol und fast unlöslich in Wasser. Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung führt zu 4-Amino-2-sulfobenzaldehyd. Tetrazotiert und gekuppelt mit Phenol Brillantgelb, dasselbe mit konzentrierter Salzsäure stahlblau. Farbstoffe haben Affinität zu Baumwolle.



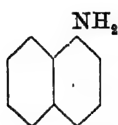
Benzoesäure: Wasserdampfflüchtig, Smp. 121°.



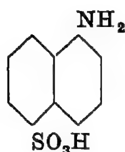
2,4-Dichlorbenzoesäure: Smp. 158°.



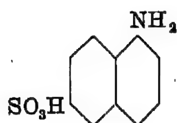
p-Toluolsulfosäure: Blätter oder Prismen, Smp. 92°. Ätznatronschmelze gibt p-Kresol und p-Oxybenzoesäure.



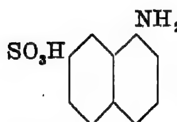
1-Naphthylamin-4-sulfosäure (Naphthio: säure): Kleine glänzende Nadeln (aus heißem Wasse 1 Teil Säure löst sich in 4000—5000 Teilen Wasser v 15°. Die wässerige Lösung der Salze fluoresziert bla violett. Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Fer chlorid eine lehmfarbige Fällung, beim Kochen eine dunkle Lösun Durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure und Eingießen Wasser bildet sich 2,4-Dinitro-1-naphthol. Smp. 138°. Durch Ox dation entsteht kein Naphthochinon. (Siehe auch Tafel II).



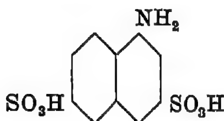
1-Naphthylamin-5-sulfosäure (Laurentsch Säure): Feine Nadeln, in heißem Wasser ziemlich leic löslich. Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoreszi ren grün. Natrium- und Calciumsalze sind in Alkoh löslich. Mit Bromwasser entsteht eine intensiv violet Färbung, welche sofort in kirschrot übergeht und dann verblaßt. (Siel auch Tafel II.)



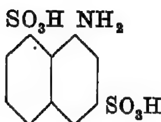
1-Naphthylamin-6-sulfosäure (Cleve-Säu 1,6): Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem, leichter heißem Wasser. Wässerige Lösung der Salze fluoreszie schwach grün. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösu der Säure intensiv blau. Diazoverbindung bildet feine Nadeln, u bildet mit β-Naphthol einen gelbroten Farbstoff. (Siehe auch Tafel I



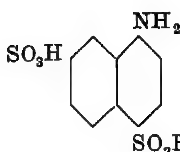
1-Naphthylamin-7-sulfosäure (Cleve-Säu 1,7): Bildet zumeist leicht lösliche Salze, die in wässerig Lösung schwach grün fluoreszieren. Die wässerige Lösu der Säure wird durch Eisenchlorid kornblumenblau g färbt, mit Essigsäure schlägt die Farbe nach rot um. Diazoverbi dung leicht löslich und kuppelt mit β-Naphthol zu einem fuchsinrot Farbstoff. (Siehe auch Tafel III.)



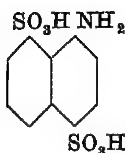
1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure (Freun sche Säure): Leicht löslich in Wasser u Alkohol. Das saure Na-Salz (Nadeln) und das C Salz (Blättchen) sind in Wasser leicht löslich u zeigen eine schwach blaue Fluoreszenz.



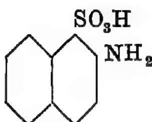
1-Naphthylamin-3,8-disulfosäure: Farblo glänzende Schüppchen, in heißem Wasser sehr leicht lö lich. Das saure Na-Salz (Nadeln) ist in Wasser ziemlic schwer löslich mit blauer Fluoreszenz. Der Diazokörp bildet farblose, schwer lösliche Nadeln.



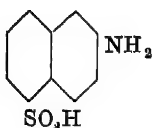
1-Naphthylamin-4,7-disulfosäure (Dahlsche Säure III): Sie kristallisiert aus Wasser in kleinen, rosettenförmig gruppierten oder verfilzten Nadeln. Die Na- und K-Salze sind leicht löslich in Wasser, ihre Lösungen fluoreszieren schwach blau. Mit Salpetersäure gekocht entsteht ein gelber Farbstoff, das Naphtholgelb S. Die Diazoverbindung ist ein gelber, stärkekleisterartiger Brei.



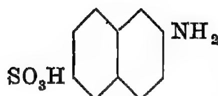
1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure (α-Naphthylamindisulfosäure S): Das saure Na-Salz bildet lange Prismen, in kaltem Wasser wenig löslich. Wässerige Lösungen der Salze fluoreszieren gelbgrün.



2-Naphthylamin-1-sulfosäure (Tobias-Säure): Wasserfreie Kristallblättchen (aus der heißen Lösung der Salze mit Säure gefällt) oder wasserhaltige Nadeln (aus verdünnten Lösungen), in kaltem Wasser schwer löslich. Lösung der reinen Salze fluoresziert nicht. Diazoverbindung nahezu unlöslich in Wasser und scheidet sich in schwefelgelben Kristallen ab.



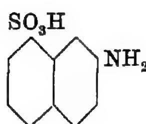
2-Naphthylamin-5-sulfosäure: In kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter löslich. Lange, weiße, feine Nadeln. Die Lösungen der Salze fluoreszieren rotblau. Die Diazoverbindung ist ein gelbgrünes, kristallinisches Pulver.



2-Naphthylamin-6-sulfosäure (Brönner-Säure): Seidenglänzende Blätter oder Schuppen, in Wasser viel schwerer löslich als die 2,8-Säure. Salze sind silberglänzend und meist schwer löslich, ihre wässerigen Lösungen fluoreszieren blau. Die gelbe Diazoverbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich. (Siehe auch Tafel III.)



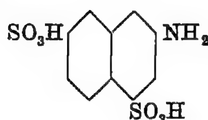
2-Naphthylamin-7-sulfosäure (Amino-F- oder-δ-Säure): Lange glänzende Nadeln aus Wasser. In lauwarmem Wasser leichter löslich als die Brönner-Säure. Das Ca-Salz kristallisiert mit 6 Mol. H_2O in blau fluoreszierenden Blättchen. Die Lösungen der Salze fluoreszieren rotviolett. Die Diazoverbindung ist ein grobkristallines orangerotes Pulver.



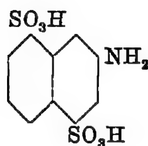
2 - Naphthylamin - 8 - sulfosäure: Nädel oder Prismen. In kaltem Wasser sehr schwer lös in Alkohol fast unlöslich. Die Lösungen der ! und der Säure blau. Mit Diazoverbindungen entst keine Azofarbstoffe. Der schwerlösliche Diazok ist grüngelb. (Siehe auch Tafel III.)



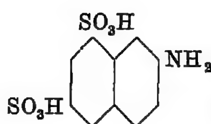
2 - Naphthylamin - 3, 6 - disulfos (Amino-R-Säure): In Wasser ziemlich sc löslich, die Salze zeigen eine violettblaue F eszenz. Mit chloriertem Pyridin entsteht orangerote Färbung. Die Säure kombiniert sich mit Diazove dungen zu Azofarbstoffen. Der schwerlösliche Diazokörper bildet gelbe Nädelchen.



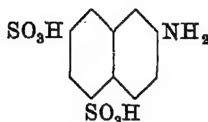
2-Naphthylamin-4, 7-disulfosäure: saure Na-Salz bildet weiße verfilzte Nädelchen heißem Wasser). Die Lösungen der Salze flu zieren stark rotblau. Die mäßig lösliche Diaz bindung bildet gelbe Nädelchen.



2-Naphthylamin-4,8-disulfosäure (Sä IV): Konzentrisch gruppierte Prismen, in Alk mit tiefblauer Fluoreszenz löslich. Das saure Na- bildet feine Nadeln, in Alkohol sehr schwer lös Die Diazoverbindung bildet schwach gelbliche Nä chen, die ziemlich schwer löslich sind.



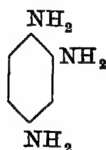
2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure (Ami G-Säure): In Wasser leicht, in Alkohol schw löslich. Das Ca- und Ba-Salz sind in Wasser le mit tiefblauer Fluoreszenz löslich. Mit Diazo bindungen bildet die Säure keine Azofarbstoffe



2-Naphthylamin-5, 7-disulfosäure: G zende Blättchen mit 5 Mol. Kristallwasser Wasser) oder lange Nadeln (aus salzsauren sungen). Die Lösungen der Salze fluoreszieren g

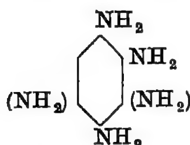
B. Kupplungskomponenten.

1. Polyamine der Benzolreihe.

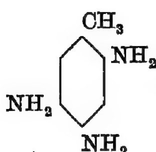


1, 2, 4-Triaminobenzol: Chlorhydrat oder Su fallen aus konzentrierten Lösungen auf Zusatz Alkohol aus. Lösungen sehr autoxydabel. Die nat alkalische Lösung wird auf Filterpapier gelb mit grü Rand, die ammoniakalische oder sodaalkalische lang

reinblau. Mit Natriumnitrit werden die Lösungen zuerst blau, dann violett und zuletzt rot, mit anderen Oxydationsmitteln erhält man sofort die rote Farbe. Tribenzoylderivat Smp. 264—65°. Phenanthrazin $\lambda_{H_2SO_4}$ = 525,5, 490, 457 $\mu\mu$, schwefelsaure Lösung beim Verdünnen mit Wasser zuerst gelb und dann rotbrauner Niederschlag. Ätherische Lösungen fluoreszieren grün.

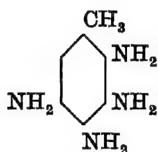


1, 2, 4, 3 (6)-Tetraminobenzol: Chlorhydrat oder Sulfat fallen aus konzentrierten Lösungen auf Zusatz von Alkohol aus. Sowohl Lösungen wie trockene Salze sehr luftempfindlich. Natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier gelbbraun, ammoniakalische oder sodaalkalische blau. Natriumnitrit erzeugt sofort einen braunen Niederschlag, auf Filterpapier mit gelbem Auslauf. Oxydationsmittel schmutzig rotbraun. Phenanthrazin $\lambda_{H_2SO_4}$ = 524,5, 490, 456,5 $\mu\mu$, Schwefelsaure Lösungen beim Verdünnen mit Wasser gelb und dann rotbrauner Niederschlag. Ätherische Lösungen fluoreszieren grün.



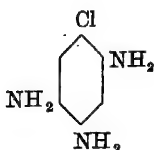
2, 4, 5-Triaminotoluol: Chlorhydrat oder Sulfat in Alkohol unlöslich, werden an der Luft rötlich. Natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäure betupft rosa. Mit Natriumnitrit werden die Lösungen zuerst gelbbraun, dann orangerot, mit Eisenchlorid oder Bichromat zuerst schwach bläulich, nach Zusatz von mehr Oxydationsmittel leuchtend kirschrot. Das gebildete Phenazin kann durch Aussalzen mit Kochsalz als dunkel glänzende Kristalle erhalten werden, $\lambda_{C_2H_5OH+HCl}$ = 510 $\mu\mu$.

Phenanthrazin $\lambda_{H_2SO_4}$ = 530, 492,5, 457,5 $\mu\mu$. Schwefelsaure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser zuerst gelb und dann Ausscheidung rotbrauner Flocken. Ätherische Lösung fluoresziert grün. Tribenzoylderivat Smp. 286—87°.



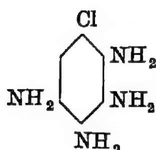
2, 3, 4, 5-Tetraminotoluol: Chlorhydrat oder Sulfat in Alkohol unlöslich. Etwas beständiger als das Gemisch der Tetraminobenzole. Natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier gelb und bleibt mit Salzsäure unverändert, ebenso verhält sich ammoniakalische Lösung. Mit Oxydationsmitteln zuerst rotviolett und dann rasch brauner Niederschlag.

Phenanthrazin: $\lambda_{H_2SO_4}$ = 531, 493, 458 $\mu\mu$. Die schwefelsaure Lösung wird mit Wasser zuerst gelb und dann bildet sich ein rotbrauner Niederschlag. Lösungen in Pyridin oder Äther fluoreszieren grün.



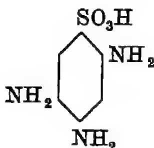
2, 4, 5-Triaminochlorbenzol: Chlorhydrat Sulfat in Alkohol unlöslich. Natronalkalische Lö wird auf Filterpapier gelb, mit Salzsäure betupft r ammoniakalische oder sodaalkalische Lösungen wer langsam blau. Mit Oxydationsmitteln zuerst violett dann rot. Tribenzoylderivat Smp. 269°.

Phenanthrazin $\lambda_{H_2SO_4}$ = 524,5, 489,5, 456,5 $\mu\mu$. Die schw saure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser zuerst gelb dann bildet sich ein rotbrauner Niederschlag. Ätherische Lös fluoresziert grün.



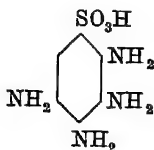
2, 3, 4, 5-Tetraminochlorbenzol: Chlorhydrat Sulfat in Alkohol unlöslich. Alkalische Lösung wird Filterpapier graublau, mit Salzsäure betupft rosa. We Oxydationsmittel erzeugt ein blaustichiges Rot, m einen dunklen Niederschlag.

Phenanthrazin: $\lambda_{H_2SO_4}$ = 524,5, 490, 456,5 $\mu\mu$. Die schwefelsa Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser zuerst gelb und dann bil sich ein rotbrauner Niederschlag. Ätherische Lösungen fluoreszie grün.



2, 4, 5-Triaminobenzolsulfosäure: Kristallisi aus der sauren erkaltenden Reduktionslösung in weiß Blättchen, wird aber aus der entzinnten Lösung rei erhalten. In kaltem Wasser wenig, in heißem gut lösli in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Natronal lische Lösung wird auf Filterpapier gelb, die ammonia lische grauviolett. Mit Natriumnitrit zuerst blauviolett, dann brau Niederschlag, mit anderen Oxydationsmitteln rot.

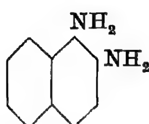
Phenanthrazin $\lambda_{H_2SO_4}$ = 533,5, 496, 461 $\mu\mu$. In heißem Was mit gelboranger Farbe löslich, auf Zusatz von Salzsäure fällt das Chl hydrat als blauvioletter Niederschlag aus.



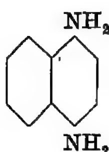
2, 3, 4, 5-Tetraminobenzolsulfosäure: Löslic keiten wie bei der Triaminobenzolsulfosäure. Silberglä zende Schüppchen. Alkalische Lösungen werden a Filterpapier grau bis graublau, mit Salzsäure betu rosa. Mit Natriumnitrit werden die Lösungen braun und dann bildet sich ein Niederschlag, mit ander Oxydationsmitteln braunrot ohne Niederschlag.

Phenanthrazin: $\lambda_{H_2SO_4}$ = 534, 496, 461 $\mu\mu$, in heißem Wass etwas löslich.

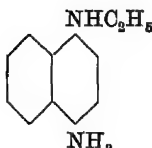
2. Naphthylendiamine und deren Sulfosäuren[1].



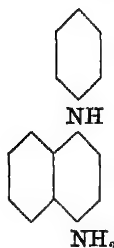
1, 2-Diaminonaphthalin: Smp. 95°, weiße silberglänzende Blättchen (aus heißem Wasser), in Alkohol und Äther leicht löslich, empfindlich gegen Oxydationsmittel. Chlorhydrat löst sich in warmem Wasser leicht und wird durch Salzsäure in feinen weißen Nädelchen wieder abgeschieden. Diacetylderivat bildet Nadeln vom Smp. 234°. Das Phenanthrazin (Smp. 272°) ist in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich; $\lambda = 592\ \mu\mu$ (unscharf).



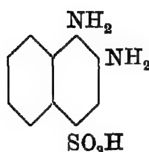
1, 4-Diaminonaphthalin: Smp. 120°, weiße luftempfindliche Nadeln von brennendem Geschmack. Diacetylderivat, Smp. 304°, Dibenzoylderivat, Smp. 186°. Das Sulfat ist schwer löslich. Mit Salpetersäure oder Chromsäure entsteht α-Naphthochinon, Smp. 125° (siehe auch S. 59).



4-Amino-1-äthylnaphthylamin: Flüssig, luft- und lichtempfindlich. Chlorhydrat Smp. 152°, Pikrat Smp. 180°. Mit Chromsäure entsteht α-Naphthochinon Smp. 125°.



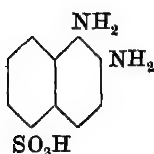
4-Amino-1-phenylnaphthylamin: Smp. 148°. Glänzende Schüppchen. Acetylderivat Smp. 192°. Mit Quecksilberoxyd entsteht 1,4-Naphthochinonphenyldiimid Smp. 128—29°. Durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol bildet sich der Thioharnstoff Smp. 196°.



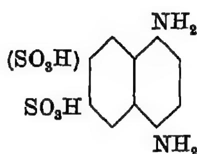
1, 2-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure (Amino-Naphthionsäure): Weiße bis rötliche Nädelchen (aus heißem Wasser), schwer löslich in kaltem Wasser. Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier langsam schwach grünlich-blau, mit Salzsäure hell rosa. Ferrichlorid ergibt eine mattgrüne Färbung (Grieß). Phenanthrazinsulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löslich $\lambda = 593{,}5\ \mu\mu$. Die Kalischmelze der Naphthophenanthrazinsulfosäure liefert das zugehörige Eurhodol, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst $\lambda = 591{,}5\ \mu\mu$.

---

[1] Siehe auch Forster u. Hanson, Journ. of the Soc. of Dyers a. Col. 1926, 272.

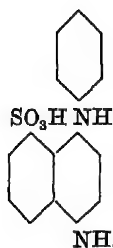


1, 2-Diaminonaphthalin-5-sulfosäure (Amin Laurentsche Säure): Hellbraune bis hellviolette rhoı bische Blättchen, schwerlöslich. Lösung in Natronlau wird auf Filterpapier bräunlichgelb, mit grünem Ran mit Salzsäure dunkelgelb. Die Lösung in Ammoni wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäure dunke gelb mit grünem Rand. Die Säure kann sowohl aus der Laurentsch Säure als aus der 2-Naphthylamin-5-sulfosäure sich ableiten. Fer chlorid erzeugt sofort eine tief smaragdgrüne Färbung. Das Phe anthrazin löst sich in Schwefelsäure violett $\lambda = 567\ \mu\mu$. Die Nap thophenanthrazinsulfosäure der Kalischmelze unterworfen ergibt e in Schwefelsäure sich schwärzlich-violett lösendes Eurhodol $\lambda = 570$, 499 $\mu\mu$.



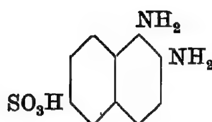
1,4-Diaminonaphthalin-6-(bzw. 7-)-sulfo säure (Amino-Cleve-Säure): Schwach rötliche Kristallpulver, in kaltem Wasser schwer löslich. Di natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier grür lich-gelb mit violettem Rand, mit Salzsäure farblc mit rotem Rand. Die ammoniakalische Lösung wir auf Filterpapier zuerst grünlichgelb, dann grauviolett, mit Salzsäur ziegelrot. Ferrichlorid erzeugt momentan eine schmutziggrüne Färbung die bald darauf in braunrot übergeht. Phenanthrenchinon liefert kei Chinoxalin im Gegensatz zu den o-Naphthylendiaminsulfosäuren.

Die Säure läßt sich durch Erwärmen mit 65—70 % iger Essigsäur monoacetylieren. Die Monoacetylverbindung wird diazotiert und mi R-Salz in sodaalkalischer Lösung zu einem Farbstoff kombinier $\lambda_{H_2O} = 523{,}5\ \mu\mu$.

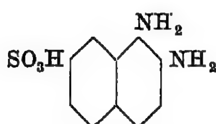


4-Amino-1-phenylnaphthylamin-8-sulfosäure (Aminophenylperisäure): Grünes Pulver, in kaltem Wasser etwas löslich mit gelbgrüner Farbe und grüner Fluoreszenz. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäure entsteht ein farbloser Fleck mit violettem Rand. Die ammoniakalischen Lösungen zeigen die identischen Reaktionen. Ferrichlorid ergibt eine anfangs rotbraune, dann graubraun werdende Färbung.

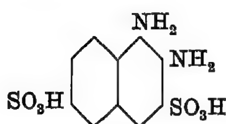
Diazotierung in mineralsaurer Lösung. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung zu einem braunen Farbstoff, der Wolle in lachsbrauner Nuance färbt. Die Farbstofflösung mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure versetzt ergibt eine blaurote Farbe $\lambda = 561{,}5\ \mu\mu$.



1, 2-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure (Amino-Brönner-Säure): Hellbräunliche feine Nädelchen, sehr schwer löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier rotbraun, mit Salzsäure orangebraun. Die ammoniakalische Lösung wird auf Filterpapier hellbraun, mit Salzsäure orange mit violettem Rand. Ferrichlorid erzeugt ein lebhaftes Saftgrün. Die Naphthophenanthrazinsulfosäure löst sich in Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe $\lambda = 570{,}5\ \mu\mu$, dieselbe der Kalischmelze unterworfen, liefert das zugehörige Eurhodol, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein ultramarinblauer Farbe löst $\lambda = 628{,}5,\ 575\ \mu\mu$.

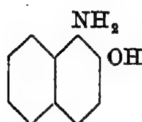


1, 2-Diaminonaphthalin-7-sulfosäure: Hellgraues Pulver, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Die natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier hellbraun, mit Salzsäure orangebraun. Die ammoniakalische Lösung wird auf Filterpapier hellbraun, mit Salzsäure hellrosa mit bläulichrotem Rand. Ferrichlorid erzeugt eine olivgrüne Färbung. Die Naphthophenanthrazinsulfosäure löst sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe $\lambda = 574{,}5\ \mu\mu$, der Kalischmelze unterworfen entsteht das Eurhodol, das sich in Schwefelsäure rein violett löst $\lambda = 602\ \mu\mu$.



1, 2-Diaminonaphthalin-3, 6-disulfosäure (Amino-R-Säure): Bräunliches Kristallpulver, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier hellgelb, mit Salzsäure farblos mit braunem Rand. Die ammoniakalische Lösung wird auf Filterpapier hellgelb, mit Salzsäure rotviolett. Ferrichlorid erzeugt eine tiefsmaragdgrüne Färbung. Die Naphthophenanthrazindisulfosäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauroter Farbe $\lambda = 574,\ 532\ \mu\mu$, der Kalischmelze unterworfen entsteht das zugehörige Eurhodol, das sich in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löst, $\lambda = 625\ \mu\mu$.

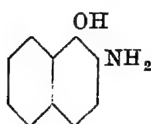
3. Aminonaphthole und deren Sulfosäuren[1].



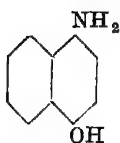
1-Amino-2-naphthol: Weiße Kristallblätter, in siedendem Wasser schwer löslich, in Äther ziemlich schwer. Das Chlorhydrat kristallisiert in weißen, luftempfindlichen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die ammoniakalische Lösung ist gelb, beim Schütteln mit Luft wird sie rasch dunkelbraun (Unterschied

[1] Siehe auch Forster u. Hanson, Journ. of the Soc. of Dyers a. Col. 1926, 272.

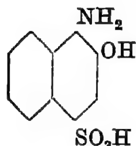
von 2-Amino-1-naphthol). Oxydation mit Chromsäuregemisch, F chlorid oder salpetriger Säure[1] führt zum β-Naphthochinon. P Smp. 109—10°.



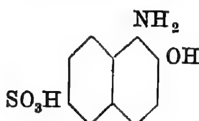
2-Amino-1-naphthol: Chlorhydrat kristalli in weißen, luftempfindlichen Blättchen, schwer lö in Salzsäure. Die ammoniakalische Lösung färbt beim Schütteln mit Luft grün, dabei scheiden sich der Oberfläche violette, metallglänzende Häute β-Naphthochinonimid aus (Liebermann). Oxydation mit Chr säure oder Ferrichlorid liefert kein β-Naphthochinon, sondern ei gelbbraunen Körper, der Di-β-naphthochinon darstellt.



1-Amino-4-naphthol: Weiße luftempfindliche deln. Das Chlorhydrat bildet in Wasser leicht, in S säure schwer lösliche Nadeln, die in feuchtem Zusta luftempfindlich sind. Oxydationsmittel führen das Ch hydrat quantitativ in α-Naphthochinon über, Smp. 1 Mit Chlorkalk und verdünnter Salzsäure entsteht bei 1,4-Naphthochinonchlorimid.



1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure: Weißes schwach rötliches Pulver, in kaltem Wasser sehr sch löslich. Die natronalkalische Lösung wird auf Filt papier dunkelbraun, mit Salzsäure erst orangebra dann violett werdend mit orangebraunem Rand. Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier gelbbra mit Salzsäure sofort violett mit orangebraunem Rand. Dia tierung in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupfersulfat. Resor kuppelt in sodaalkalischer Lösung schon in der Kälte zu einem viole schwarzen Farbstoff $\lambda_{Na_2CO_3} = 640$, 590,5, 550 $\mu\mu$, $\lambda_{HCl} = 583$ 543, (515) $\mu\mu$. 20%ige Salpetersäure oxydiert zur β-Naphthochin sulfosäure (K-Salz gelbe Nädelchen). Das K-Salz in wässeriger Lösu mit Anilin versetzt ergibt einen zinnoberroten Niederschlag von Anilic naphthochinon Smp. 265° (aus Alkohol).



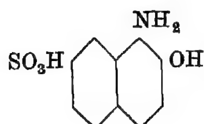
1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure (Amin Schäffer-Säure): Weiße Kristallnadeln, wer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. D natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier oliv bis blaugrün, mit Salzsäure orange. Die Lösung

[1] Entgegen den Angaben in der Literatur entsteht zuerst der Diazokörpe der mit Resorcin zu einem violettroten Farbstoff kuppelt

$$\lambda_{H_2SO_4} = 584,\ 548\ \mu\mu.$$
$$\lambda_{C_2H_5OH} = 490,\ (462)\ \mu\mu.$$

Ammoniak wird auf Filterpapier rotbraun, mit Salzsäure violett. Die Säure kuppelt mit Diazokomponenten zu rotvioletten Farbstoffen Oxydation mit Salpetersäure, Brom usw. führt zur Bildung der β-Naphthochinonsulfosäure. Diazotierung in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupfersalzen. Das Ba-Salz des Diazokörpers erhält man in Form eines goldgelben Niederschlages. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung in der Kälte sofort zu einem rotvioletten Farbstoff

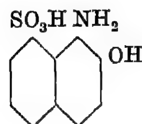
$$\lambda_{H_2O} = 560,\ 510,\ 472\ \mu\mu.$$
$$\lambda_{NH_3} = 625,\ 582,\ 540\ \mu\mu.$$



1-Amino-2-naphthol-7-sulfosäure (Amino-F-Säure): Meist etwas rötlich gefärbte Nadeln, in heißem Wasser schwerer löslich als die Amino-Schäffer-Säure. Die natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier olivegrün, mit Salzsäure blaßviolett. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier gelbbraun, mit Salzsäure entfärbt. Die Säure ist weniger kupplungsfähig als die Amino-Schäffer-Säure, so kuppelt z. B. Brönner-Säure nicht mehr.

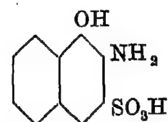
Diazotierung in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupferchlorid. Das Ba-Salz des Diazokörpers fällt in gelbbraunen Flocken aus. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung in der Kälte sofort mit rotvioletter Farbe.

$$\lambda_{H_2O} = 566,\ 520,\ 481\ \mu\mu.$$
$$\lambda_{NH_3} = 633,\ 588,\ 546\ \mu\mu.$$



1-Amino-2-naphthol-8-sulfosäure (Aminocroceinsäure): Bräunlich gefärbte, lanzettförmige Nädelchen (aus Na-Sulfit), sehr schwer löslich. Die natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier dunkelbraun, mit Salzsäure entfärbt. Beim Erhitzen in einer 50%igen Essigsäurelösung mit p-Nitrosodimethylanilin bildet sich ein charakteristischer violetter Farbstoff. Mit Diazokomponenten tritt keine Reaktion ein. Diazotierung in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupferchlorid. Der Diazokörper fällt auf Zusatz von Säure als hellgelber kristalliner Niederschlag aus. Resorcin kuppelt nur in natronalkalischer Lösung beim Erwärmen zu einem blauroten Farbstoff,

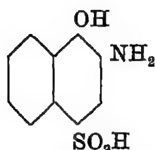
$$\lambda_{H_2O} = 547,\ 514\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{NH_3} = 610,\ 568,\ 530\ \mu\mu.$$



2-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure: Farblose bis schwach rötlich gefärbte Nädelchen, schwer löslich. Natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier grünlichgelb, Salzsäure erzeugt einen rosaroten Fleck. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier dunkelgrün, mit Salzsäure entsteht ein rotbrauner Fleck. Diazotierung in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupfersulfat. Der

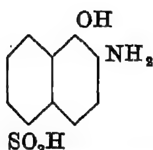
Diazokörper kann als goldgelbes Na-Salz ausgesalzen werden. Resor kuppelt erst in der Hitze in natronalkalischer Lösung zu einem bl violetten Farbstoff.

λ_{H_2O} = 561, **486**, **463** $\mu\mu$,
λ_{NH_3} = 630, **541**, **502** $\mu\mu$.



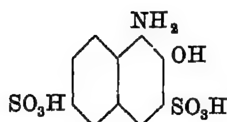
2-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure (Amin Nevile-Winthersäure): Farblose bis schwa violette Nadeln, schwer löslich. Die Lösung Natronlauge wird auf Filterpapier blaugrün, m Salzsäure orange. Die ammoniakalische Lösung wi auf Filterpapier erst grün, dann violettschwarz, mit Salzsäure orang Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht β-Naphthochinonsulf säure (Witt). Diazotierung in neutraler Lösung in Gegenwart v Kupfersulfat. Das Na-Salz des Diazokörpers wird durch Aussalzen a grünlichgelbes Pulver erhalten. Resorcin kuppelt in sodaalkalisch Lösung in der Kälte mit fuchsinroter Farbe

λ_{H_2O} = **561**, **518**, 478,
λ_{NH_3} = **528** (Verschwommen).



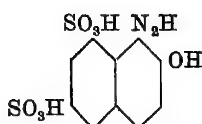
2-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure: Far lose Kristallblättchen, schwer löslich. Die natro alkalische Lösung wird auf Filterpapier grünlichgel mit Salzsäure rosarot. Die Lösung in Ammonia wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäur orange. Eisenchlorid erzeugt in neutraler Lösung eine gelblichgrün Färbung. Diazotierung in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupfe chlorid. Das Ba-Salz des Diazokörpers kristallisiert in grünlichgelbe Blättern. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung in der Kält sofort mit tiefblauroter Farbe.

λ_{H_2O} = **574**, **529**, 476 $\mu\mu$,
λ_{NH_3} = 586, **541** $\mu\mu$ (breite verschwommene Bande)



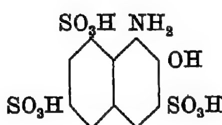
1-Amino-2-naphthol-3,6-disulfosäure (Amino-R-Säure): Feine weiße Nadeln, in Wasser leicht löslich, beim Erwärmen Zersetzung. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier grüngelb, mit Salzsäure hellrosa. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäure hellviolett. Die Amino-R-Säure kuppelt nicht mit Diazoverbindungen. Silbernitrat wird augenblicklich reduziert. Diazotierung sowohl mineralsauer als auch in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung in der Kälte mit tiefblauer Farbe.

λ_{H_2O} = 566,5 **526**, 486,5 $\mu\mu$,
λ_{NH_3} = **635,8**, 586,5, 550 $\mu\mu$.



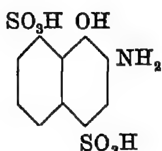
1-Amino-2-naphthol-6,8-disulfosäure (Amino-G-Säure): Schneeweiße Prismen und verästelte Gebilde, leicht löslich, ohne merkliche Zersetzung beim Erwärmen. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier dunkelviolett, mit Salzsäure gelblich mit orangerotem Rand. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier erst grünlichgelb, dann rötlichbraun, mit Salzsäure orange mit violettem Rand. Silbernitrat wird durch die neutrale Lösung erst nach einiger Zeit reduziert. Diazotierung in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupferchlorid. Der Diazokörper kann nur in Form des Ba-Salzes isoliert werden. Resorcin kuppelt nur in natronalkalischer Lösung beim Erwärmen zu einem schwärzlichvioletten Farbstoff

$$\lambda_{H_2O} = \mathbf{543{,}3},\ \mathbf{508}\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{NH_3} = 611{,}5,\ \mathbf{536},\ \mathbf{497{,}5}\ \mu\mu.$$



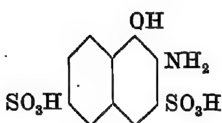
1-Amino-2-naphthol-3,6,8-trisulfosäure: Hellgelbes Kristallpulver, leicht löslich, ohne merkliche Zersetzung beim Erwärmen. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier bräunlichgelb, mit Salzsäure entfärbt. Diazoverbindungen kuppeln nicht. Diazotierung in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupfersulfat. Beim Ansäuern fällt der Diazokörper aus. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung erst beim Erwärmen zu einem violettroten Farbstoff.

$$\lambda_{H_2O} = \mathbf{555},\ \mathbf{521}\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{NH_3} = \mathbf{626{,}5},\ 578,\ (541{,}5)\ \mu\mu.$$



2-Amino-1-naphthol-4,8-disulfosäure: Hellviolettes Kristallpulver, leicht löslich, beim Erwärmen geringe Zersetzung. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier zuerst grün, dann braun, mit Salzsäure rot. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier braun, mit Salzsäure rot. Diazoverbindungen kuppeln nicht. Salpetrige Säure bildet in Gegenwart von Kupfersulfat eine Diazoverbindung, welche als grünlichgelbes Pulver erhalten wird. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung sofort mit dunkelvioletter Farbe.

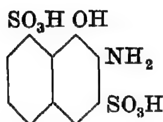
$$\lambda_{H_2O} = 560,\ 522,\ \mathbf{483}\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{NH_3} = 629,\ \mathbf{560}\ \mu\mu.$$



2-Amino-1-naphthol-3, 6-disulfosäure: Weißes lockeres Pulver, in kaltem Wasser wenig löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäure entfärbt. Die ammoniakalische Lösung wird auf Filterpapier zuerst grün, dann graugrün, mit Salzsäure rosarot. Diazotierung

in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupfersulfat. Der Diaz per fällt aus der sauren Lösung in Form des sauren Na-Salzes Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung sofort mit blauroter

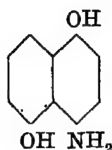
$$\lambda_{H_2O} = 569{,}5\ (537{,}5),\ 502\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{NH_3} = 635,\ 582{,}5\ \mu\mu.$$



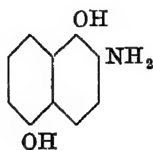
2-Amino-1-naphthol-3,8-disulfosä (Amino-ε-Säure): Lange farblose Nadeln, in k Wasser etwas löslich. Die Lösung in Natron wird auf Filterpapier gelb, mit Salzsäure rot. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterp hellgelb, mit Salzsäure rosarot. Diazotierung in neutraler Lösu Gegenwart von Kupfersulfat. Beim Ansäuern fällt die Diazoverbin als voluminöser orangegelber Niederschlag aus. Resorcin kuppe sodaalkalischer Lösung erst beim Erwärmen zu einem blauroten Farl

$$\lambda_{H_2O} = 564,\ 480{,}5\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{NH_3} = 637{,}5,\ 587\ \mu\mu.$$

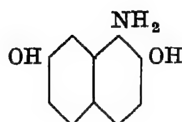
4. Aminodioxynaphthaline und deren Sulfosäuren[1].



4-Amino-1,5-dioxynaphthalin: Das Chlorh bildet schwach bräunlichgelbe Nadeln und gibt mit E chlorid in neutraler wässeriger Lösung eine rote Färl die bald braungelb wird. In saurer Lösung mit E chlorid versetzt tritt keine Rotfärbung ein, dabei sich die Lösung dunkelgelb und scheidet gelbe Näde ab (Unterschied von 2-Amino-1, 5-dioxynaphthalin).

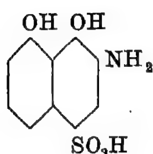


2-Amino-1,5-dioxynaphthalin: Das doppelsalz kristallisiert in schönen farblosen Na Die verdünnte Lösung des Chlorhydrates gibt Eisenchlorid eine rotviolette Färbung, die alsbald b und bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid rotb wird, wobei sich tiefrote Nadeln abscheiden. Reaktion findet auch in stark saurer Lösung statt.



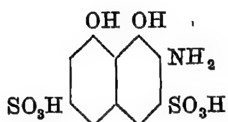
1-Amino-2, 7-dioxynaphthalin: Freie an der Luft rasch oxydiert. Mit Oxydationsmi erhält man 7-Oxy-1, 2-naphthochinon, Smp. Triacetylderivat Smp. 183°, Tetraacetylderivat 135°.

[1] Siehe auch Forster u. Hanson, Journ. of the Soc. of Dyers a. Col. 1926, 2



2-Amino-1,8-dioxynaphthalin-4-sulfosäur((Aminodioxy-S-Säure): Graues Pulver, in kalten Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung in Natron lauge wird auf Filterpapier ziegelrot bis violettrot mit Salzsäure braungelb. Die Lösung in Ammonial wird auf Filterpapier zuerst grauviolett, dann dunkelgrün mit Salzsäure dunkelviolett. Ferrichlorid erzeugt eine rotbraune, dan schwarzviolett werdende Färbung. Diazotierung in neutraler Lösun in Gegenwart von Kupfersulfat. Resorcin kuppelt in natronalkalische Lösung erst beim Erwärmen zu einem tiefblauen Farbstoff λ_{Na_2CO} $= 518{,}0\ \mu\mu$ (in Salzsäure tritt sofort Bräunung ein). Oxydation mi Bichromat und Schwefelsäure führt zur Chinonsulfosäure. Die wässerig Lösung des braunen Na-Salzes wird mit Soda bläulichrot

$$\lambda_{Na_2CO_3} = 523{,}0\ \mu\mu.$$

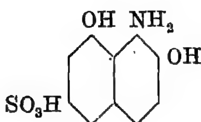


2-Amino-1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfo säure (Aminochromotropsäure): Weißes Pulve in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösun in Natronlauge wird auf Filterpapier tieforange, mi Salzsäure tiefgelb, ebenso die Lösung in Ammoniak Durch Oxydation mit Braunstein entsteht eine rotviolette Färbung Ferrichlorid ergibt eine rotbraune Färbung. Diazotierung in neutrale Lösung in Gegenwart von Kupfersulfat, Resorcin kuppelt in soda alkalischer Lösung beim Erwärmen zu einem lebhaften blauen Farbsto

$$\lambda_{Na_2CO_3} = 564{,}5\ 537,\ (496{,}5)\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{HCl} = 591{,}5\ 549{,}5\ \mu\mu.$$

Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure führt zur Chinonsulf säure. Die wässerige Lösung des braunen Na-Salzes wird mit Soda rc

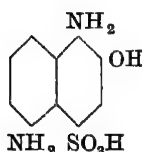
$$\lambda_{Na_2CO_3} = 519{,}5\ \mu\mu.$$



1-Amino-2,8-dioxynaphthalin-6-sulfo säure (Aminodioxy-G-Säure): Weiße Schüp chen, ziemlich löslich in Wasser. Die Lösung i Natronlauge oder Ammoniak wird auf Filterpapi zuerst grün, dann gelbbraun. Die neutrale Lösun wird an der Luft oxydiert unter Bildung einer intensiven roten Färbun Die saure Lösung ist gegen Luft unempfindlich. Dieselbe Färbung e hält man auch mit Oxydationsmitteln $\lambda_{H_2O} = 567,\ 524,\ 492\ \mu\mu$.

Mit Natriumnitrit erhält man in Gegenwart von Kupfersalzen eir gelborange Diazolösung, die aber mit Resorcin in natronalkalisch Lösung erst beim Erwärmen kuppelt und dabei zum Teil noch sic zersetzt. Wird die Diazolösung mit Soda versetzt, so erhält man bei Erwärmen die rote Oxydationsfärbung.

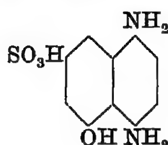
5. Di- und Triaminonaphtholsulfosäuren[1].



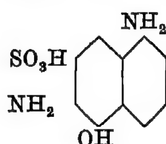
1,5 - Diamino-2-naphthol - 4-sulfosäure: lichweißes Pulver, in kaltem Wasser ziemlich s löslich. Wird an der Luft leicht unter Grünfärbung diert. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filter] erst dunkelbraun, dann rasch schwärzlichviolett Salzsäure rötlichbraun. Die Lösung in Ammoniak erst bräunlichgrün, dann graubraun, mit Salzsäure erst grün, rötlichbraun. Eisenchlorid erzeugt auch in saurer Lösung eine blaue Färbung. Diazotierung in mineralsaurer Lösung. α-Nap kuppelt in natronalkalischer Lösung mit tief bläulichroter I

$$\lambda_{NaOH} = 521{,}0\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{HCl} = 518{,}0\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{H_2SO_4} = (660),\ 615{,}5\ \mu\mu.$$

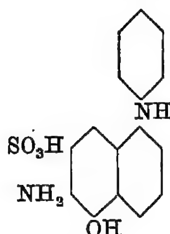
Durch Oxydation mit Braunstein erhält man in der Kälte sofor tiefblaue Färbung.



1,4 - Diamino - 5 - naphthol - 7 - sulfos (4-Amino-M-Säure): Leichtlöslich. Die L in Ammoniak wird auf Filterpapier hellbrau rosa, Salzsäure erzeugt einen gelbgrünen I Manganschlamm erzeugt in der Wärme ein du Rot λ = 539,5, 503 $\mu\mu$. Salpetrige Säure oxydiert zu Chinon. Mit lischer Resorcinlösung entsteht zwar eine Braunrotfärbung, die beim Ansäuern wieder verschwindet.



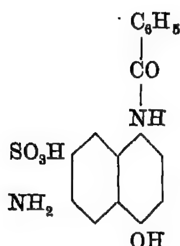
1,6 - Diamino - 5 - naphthol - 7 - sulfos (6-Amino-M-Säure): Feine Nädelchen, s löslich. Die Lösung in Ammoniak ist rot mit grüner Fluoreszenz, auf Filterpapier rosa schmutzigrot, Salzsäure erzeugt einen blauen I Die Säure läßt sich diazotieren und bildet mit R-Salz in sodaalkali Lösung einen Farbstoff $\lambda_{H_2O+H_2SO_4}$ = 496,5 $\mu\mu$, mit Phenyl-J-{ $\lambda_{H_2O + H_2SO_4}$ = 493,8 $\mu\mu$. Mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht in der ein Violett, das mit Ammoniak nach braunrot umschlägt λ_{NH_3} = 484,



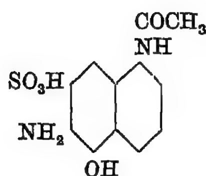
6-Amino-1-phenyl-M-säure: Mikrokrist schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak wir Filterpapier grüngelb bis lila, Salzsäure er einen grünblauen Fleck. Die Lösung in Nat acetat wird an der Luft violett, das Spektru aber trübe. Mit Oxydationsmitteln wie Eisencl entsteht Blau mit Grün als Zwischenstufe.

---

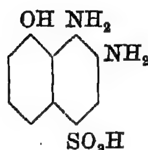
[1] Siehe auch Forster u. Hanson, Journ. of the Soc. of Dyers a. Col. 192(



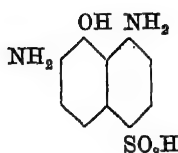
6-Amino-1-benzoyl-M-säure: Mikrokristallin, schwer löslich. Die alkalische Lösung fluoresziert nicht und ist grüngelb. Durch Verseifen entsteht die 6-Amino-M-Säure. Die Lösung in konzentrierter Salpetersäure ist tiefrot.



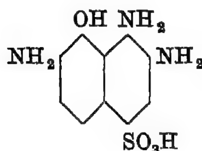
6-Amino-1-acetyl-M säure: Heiß leicht löslich, fällt in der Kälte wieder aus. Die Lösung in Alkali ist grüngelb. Mit Oxydationsmitteln entsteht ein dunkles Olive. Die Säure wird am besten durch Verseifen und Charakterisieren der entstehenden Produkte identifiziert.



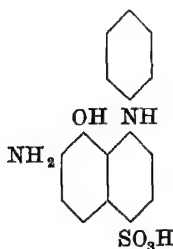
1,2-Diamino-8-naphthol-4-sulfosäure (2-Amino-S-säure): Leicht löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier allmählich schwarzviolett, Salzsäure erzeugt einen hellblauen Fleck, mit gelbem Rand. Die Lösung in Natriumacetat wird auf Filterpapier sehr langsam violett. Das Phenanthrazin ist kräftig gelb, färbt Wolle säure- und alkaliecht. Die Lösung in Schwefelsäure ist blau $\lambda_{H_2SO_4} = 664\ \mu\mu$. Mit salpetriger Säure entsteht kein Azimid.



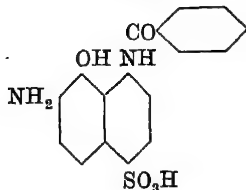
1, 7-Diamino-8-naphthol-4-sulfosäure (7-Amino-S-säure): Leicht löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier rotorange, Salzsäure erzeugt einen ultramarinblauen Fleck. Die Lösung in Na-Acetat wird auf Filterpapier blaugrün, der Rand violett. Mit Salzsäure entsteht ein intensiv blauer Fleck. Spektrum der oxydierten Lösung $\lambda = 535,\ 491\ \mu$



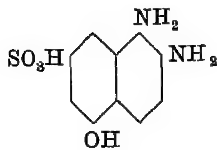
1, 2, 7-Triamino-8-naphthol-4-sulfosäure (Diamino-S-säure): Schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier rasch violett, mit Salzsäure entsteht ein grünblauer Fleck. Die Lösung in Na-acetat wird auf Filterpapier schmutzig blau mit reinblauem Rand, mit Salzsäure entsteht ein heller violetter Fleck. Die Lösung in Salpetersäure ist zuerst grünblau und geht langsam über blaugrün nach grün und gelb.



7-Amino-1-phenyl-S-säure: Leicht lö verharzt langsam. Die Lösung in Na-acetat färb an der Luft violett. Spektrum der oxydierten L $\lambda = 540\ \mu\mu$.

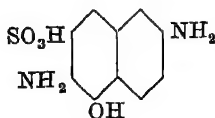


7-Amino-1-benzoyl-S-säure: Zie schwerlöslich, gelb. Verseifung durch 5 stün Kochen mit 10%iger Schwefelsäure, Nac von 7-Amino-S-säure und Benzoesäure.

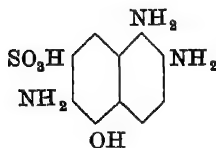


1,2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäu Amino-J-säure): Schwer löslich. Die Lösu Ammoniak wird auf Filterpapier rosa bis b Salzsäure erzeugt einen lila Fleck mit gelbem I Das Phenanthrazin ist gelb und wird mit verdü Salzsäure rot. Die Lösung in konzentr Schwefelsäure ist grünblau. $\lambda_{H_2SO_4} = 496{,}2,\ 458{,}5\ \mu\mu$. Mit verdün Ferrichlorid entsteht ein gelbstichiges Grün

$$\lambda = 499{,}5,\ 454{,}9\ \mu\mu.$$

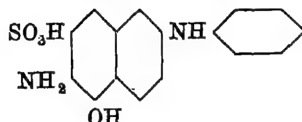


2,6-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäur Amino-J-säure): Schwer löslich mit sch blauer Fluoreszenz. Die ammoniakalische Lö fluoresziert grün und wird auf Filterpapier hel bis braun, Salzsäure erzeugt einen oliven Flecl schwarzem Rand. Verdünntes Ferrichlorid ergibt ein Blaurot mit Spektrum $\lambda = 494{,}9\ \mu\mu$. Wasserstoffsuperoxyd gibt in der Hitz Rot bis Braunrot, welches mit Alkali versetzt in Blau mit intensiv Fluoreszenz bis ganz in Rot übergeht, $\lambda = 595{,}3\ \mu\mu$ geht üb $\lambda = 480{,}8\ \mu\mu$. Die Lösung in Na-acetat wird rot.

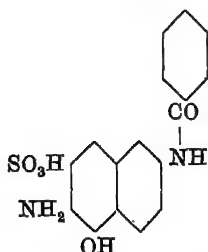


1, 2, 6-Triamino-5-naphthol-7-su säure (1, 6-Diamino-J-säure): Ziemlich sc löslich, sehr reaktionsfähig. Die ammoniakal Lösung fluoresziert sehr stark grün, auf Filterp wird sie rot, mit Salzsäure getupft entsteht ein blauer Fleck. Mit starker Lauge entsteht Kochen ein intensives Blau $\lambda_{NaOH} = 592{,}4\ \mu\mu$. Mit Ferrichlorid e intensive Blaufärbung $\lambda = 675{,}3\ \mu\mu$, welche beim Stehen an der

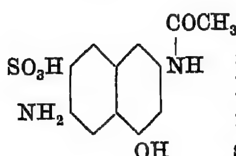
übergeht in Schmutzigviolett. Mit Wasserstoffsuperoxyd in der Hitze Dunkelviolett $\lambda = 608{,}2\ \mu\mu$, und mit p-Nitrosodimethylanilin ein Blau $\lambda = 677{,}4,\ 627{,}4\ \mu\mu$.



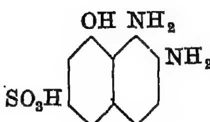
6-Amino-2-phenyl-J-säure: Ziemlich schwer löslich mit schwach grüner Fluoreszenz und roter Farbe. Die Lösung in Ammoniak ist auf Filterpapier kirschrot bis braunrot, Salzsäure erzeugt einen blauen Fleck. Oxydationsmittel ergeben ein Violett $\lambda = 568{,}1,\ (500)\ \mu\mu$. Natronlauge gibt in der Kälte auch ein Violett $\lambda = 494{,}6\ \mu\mu$.



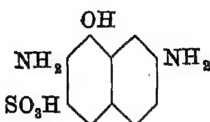
6-Amino-2-benzoyl-J-säure: Hellgelbes Pulver, schwer löslich. Die alkalische Lösung ist gelb mit grünem Stich, ändert sich nicht an der Luft. Salpetrige Säure wirkt oxydierend. Charakterisierung durch Verseifen mit 10%iger, kochender Schwefelsäure.



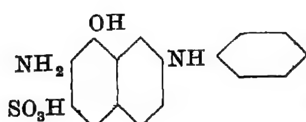
6-Amino-2-acetyl-J-säure: In der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze leicht löslich, ohne Fluoreszenz. Sie wird bei der sauren Reduktion nicht verseift, wohl aber durch Kochen mit Schwefelsäure. Mit konzentrierter Salpetersäure entsteht das Naphthochinon.



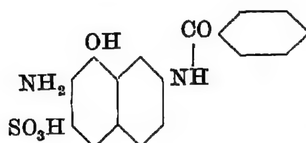
1, 2-Diamino-8-naphthol-6-sulfosäure (1-Amino-γ-säure): In kaltem Wasser schwer, in heißem etwas löslich ohne Fluoreszenz. Die Lösung in Ammoniak ist auf Filterpapier rot bis violett, mit Salzsäure entsteht ein gelber Fleck mit rotem Rand. Die Lösung in Na-acetat wird an der Luft rot mit dem Spektrum $\lambda = 495{,}4\ \mu\mu$. Mit verdünntem Ferrichlorid ebenfalls rot $\lambda = 565{,}1,\ 524{,}8,\ 490{,}3\ \mu\mu$. Das Phenanthrazin ist gelb, dessen Lösung in Schwefelsäure blau $\lambda_{H_2SO_4} = 613{,}8\ \mu\mu$.



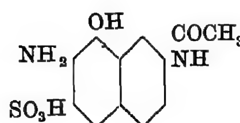
2, 7-Diamino-8-naphthol-6-sulfosäure (7-Amino-γ-säure): Schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier rot bis braun mit grünem Stich. Salzsäure erzeugt einen grünen Fleck mit blauem Rand. Eisenchlorid bewirkt Blaufärbung $\lambda = 558,\ 550,\ 494{,}1\ \mu\mu$. Die Lösung in Na-acetat wird an der Luft violett $\lambda = 496\ \mu\mu$ (verschwommen). Mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht in der Hitze eine tiefviolette Färbung.



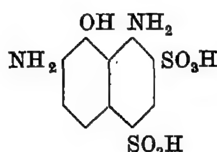
7-Amino-2-phenyl-γ-säure: Zie schwer lösliches, an der Luft allmä dunkelgrün werdendes Pulver, gibt allen Oxydationsmitteln ein charakte sches reines Blau, das nach längerem S ausflockt. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier violet grünem Rand, Salzsäure erzeugt einen blaugrünen Fleck. Die Lö in konzentrierter Salpetersäure ist zuerst tiefviolett und geht in rotbraun über.



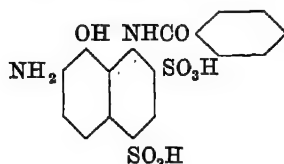
7-Amino-2-benzoyl-γ-säure: Sc löslich, wenig reaktionsfähig, geht Verseifen mit Schwefelsäure in 7-Ami säure über. Die Lösung in Alkalien grünstichig gelb und oxydiert sich an der Luft. Die Säure läßt sich nicht diazotieren.



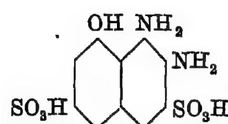
7-Amino-2-acetyl-γ-säure: Die Ac gruppe wird bei der sauren Reduktion spalten. In Wasser ziemlich leicht löslich, charakteristischen Reaktionen. Charakterisie durch Verseifung.



1,7-Diamino-8-naphthol-2,4-disulfos (7-Amino-SS-säure): Leicht löslich. Die sung in Ammoniak wird auf Filterpapier orange, mit Salzsäure entsteht ein blauer Fleck lila wird mit rotem Rand. Die Lösung in Na-a wird auf Filterpapier braunrot mit rotem R Spektrum der oxydierten Lösung $\lambda = 533, 491\ \mu\mu$, Lösung rot.

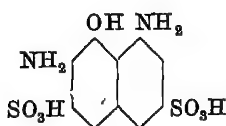


7-Amino-1-benzoyl-SS-säure: L löslich, gelb. Verseifung durch 5 stün Kochen mit 10%iger Schwefelsäure und N weis der Verseifungsprodukte.

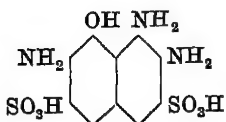


1,2-Diamino-8-naphthol-3,6-disu säure (2-Amino-H-säure): Schwer löslich. Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier Salzsäure erzeugt einen gelben Fleck mit viole Rand. Die Lösung in Na-acetat wird auf F papier allmählich violett. Das Phenanthrazin ist kräftig gelb, Wolle säure- und alkaliecht. Seine Lösung in konzentrierter Schw

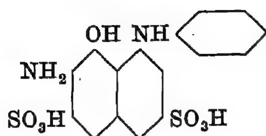
säure ist blau $\lambda_{H_2SO_4} = 607\ \mu\mu$. Das Azimid ist ein braunes Pulver. Diazobenzol kuppelt damit in sodaalkalischer Lösung zu einem roten Farbstoff $\lambda_{H_2O} = 544{,}4,\ 506{,}6\ \mu\mu$.



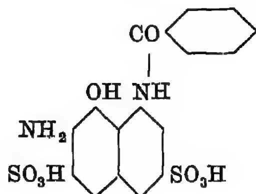
1,7-Diamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure (7-Amino-H-säure): Leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung wird auf Filterpapier braunoliv, dann rot. Salzsäure erzeugt einen hellblauen Fleck mit violettem, später fuchsinrotem Rand. Die Lösung in Na-acetat wird auf Filterpapier blaustichig rot. An der Luft oder mit Oxydationsmitteln färben sich die Lösungen rotviolett $\lambda = 528,\ 491\ \mu\mu$.



1,2,7-Triamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure (2, 7-Diamino-H-säure): Ziemlich leicht löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier blau mit grünem Rand, Salzsäure erzeugt einen schmutzigvioletten Fleck. Die Lösung in Na-acetat wird auf Filterpapier allmählich dunkelblau. Die Lösung in konzentrierter Salpetersäure wird sofort violett, dann rasch grün mit roter Durchsicht, dann rein grün, nach mehreren Minuten Gelbfärbung.



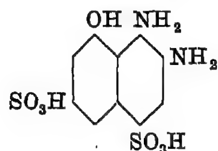
7-Amino-1-phenyl-H-säure: Leicht löslich, verharzt auf dem Filter. Die Lösung in Na-acetat wird an der Luft violett. Dieselbe Färbung erhält man durch Kochen mit Braunstein, $\lambda = 566\ \mu\mu$.



7-Amino-1-benzoyl-H-säure: Weißes Pulver, schwer löslich. Alkalische Lösung schwach gelbgrün, an der Luft sehr beständig. Mit Ferrichlorid keine Farbänderung. Diazotierung liefert den gelben, schwerlöslichen Diazokörper, der mit β-Naphthol in alkalischer Lösung kuppelt

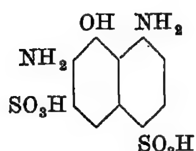
$\lambda_{H_2O} = 493{,}6\ \mu\mu$.
$\lambda_{H_2SO_4} = 608,\ 578\ \mu\mu$.

Verseifung durch 5stündiges Kochen mit 10%iger Schwefelsäure.

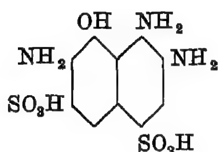


1,2-Diamino-8-naphthol-4,6-disulfosäure (2-Amino-K-säure): Schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier lila mit violettem Rand, Salzsäure erzeugt einen gelben Fleck mit indigoblauem Rand. Die Lösung in Na-acetat färbt sich auf Filterpapier über grünliche Töne

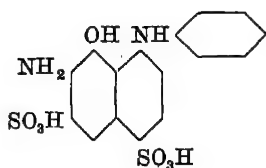
schwarzviolett. Phenanthrazin kräftig gelb, färbt Wolle säurealkaliecht, seine Lösung in Schwefelsäure ist blau $\lambda_{H_2SO_4} = 61($ Das Azimid ist ein braunes Pulver, Diazobenzol kuppelt dami alkalischer Lösung zu einem Farbstoff $\lambda_{H_2O} = 539, 501\ \mu\mu$.



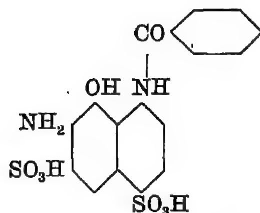
1, 7-Diamino-8-naphthol-4, 6-disu säure (7-Amino-K-säure): Sehr schwer lös Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpa braunorange mit Salzsäure indigoblau, dann mit violettem Rand. Die Lösung in Na-acetat auf Filterpapier langsam rot. An der Luft oder Oxydationsmitteln werden die Lösungen rot $\lambda = 540, 490\ \mu\mu$.



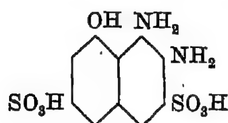
1, 2, 7-Triamino-8-naphthol-4, 6 disu säure (2,7-Diamino-K-säure): Sehr scl löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Fi papier violett, mit Salzsäure hellgrünblau. Säure ist in Na-acetat schwer löslich, auf Filterpa färbt sich der Auslauf blau. Die Lösung in petersäure ist rot, erst nach mehreren Minuten verblaßt die F nach gelb.



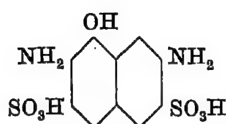
7-Amino-1-phenyl-K-säure: Le löslich, fällt zum Teil harzig aus, dane gelbe Kristalle. Die Lösung ist grünsti gelb. Die Kristalle verharzen langsam. Lösung in Na-acetat ist ziemlich bestän Durch Kochen mit Braunstein wird die Lös violett $\lambda = 572\ \mu\mu$.



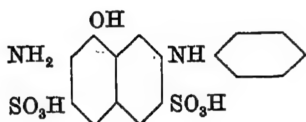
7-Amino-1-benzoyl-K-säure: Ziem schwer löslich, schwach gelb. Die Lösung Na-acetat ist sehr luftbeständig. Die Lös der freien Säure gibt mit Eisenchlorid I färbung. Diazotierung liefert schwerlöslicl zinnoberroten Diazokörper, der mit β-Naph zu rotem, unlöslichem Farbstoff kupp $\lambda_{H_2SO_4} = 525, 493\ \mu\mu$. Verseifung durch 5stündiges Kochen 10%iger Schwefelsäure.



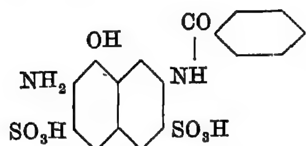
1,2-Diamino-8-naphthol-3,6-disul säure: 1-Amino-RR-säure, ist identisch mit 2-Amino-H-säure.



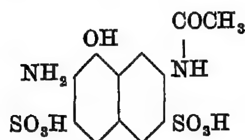
2,7-Diamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure (7-Amino-RR-säure): Ziemlich schwer löslich. Ba-Salz schwer löslich, flache rhombische Blättchen. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier rosa bis blau, Salzsäure erzeugt einen blauen Fleck. Die Lösung in Na-acetat ist rot bis violett $\lambda = 543{,}2\ \mu\mu$ (verschwommen). Mit Ferrichlorid entsteht ein intensives Blau, welches langsam in violett mit grüner Fluoreszenz übergeht $\lambda = 554\ \mu\mu$ (unscharf). Mit Wasserstoffsuperoxyd in der Hitze rot bis violett, mit Ammoniak schlägt es nach blau um $\lambda = 617{,}5\ \mu\mu$ und verblaßt dann nach grün.



7-Amino-2-phenyl-RR-säure: Leicht löslich in der Wärme, fällt beim Erkalten aus. Oxydationsmittel erzeugen ein Violett mit Blau und Grün als Zwischenstufen. Die ammoniakalische Lösung ist auf Filterpapier olive bis braun, Salzsäure erzeugt einen stahlblauen Fleck.

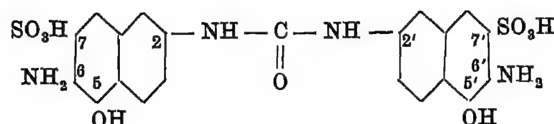


7-Amino-2-benzoyl-RR-säure: Hellgelb, kristallin, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Schwer lösliches saures Ba-salz. Die alkalische Lösung auf Filterpapier ist grüngelb bis grün, Salzsäure erzeugt einen lila Fleck. In konzentrierter Salpetersäure violett löslich. Durch Verseifung entsteht die 7-Amino-RR-säure.



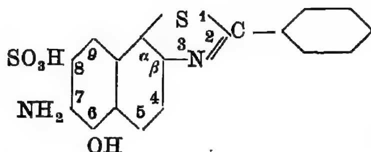
7-Amino-2-acetyl-RR-säure: Bei der sauren Reduktion wird die Acetylgruppe abgespalten. Keine charakteristischen Eigenschaften, Bestimmung am besten durch Charakterisierung der Verseifungsprodukte.

6. Abkömmlinge der J-Säure.

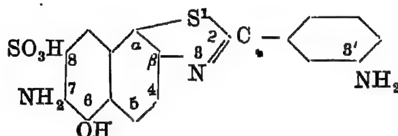


2,2'-Di-(6-Amino-5-oxy-7-sulfonaphthyl)-harnstoff (sym. Diamino-J-säure-harnstoff): Fällt aus der sauren Reduktionslösung als schleimiger bräunlicher Niederschlag aus, in kaltem Wasser gar nicht, in

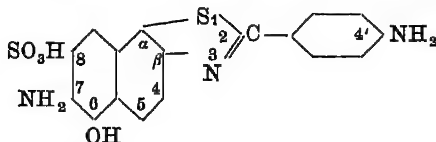
heißem wenig löslich. Die Alkalisalze lösen sich gelbbraun c Fluoreszenz. Als 2-substituierte 6-Amino-J-säure gegen Oxydati mittel nicht empfindlich. Undiazotierbar. Läßt sich weder mit Al noch mit Säure verseifen. Ber. S-Gehalt 11,98%.



2 - Phenyl - 6-oxy - 7- aminc sulfonaphtho-α, β - thiazol (P nylthiazol der J-Säure): Ge Pulver, unlöslich in kaltem, wenig heißem Wasser ohne Fluoresz Salze löslich mit gelboliver Farbe. Ferrichlorid, orangebrauner Niederschlag des Eisensalzes. Gegen C dationsmittel sehr beständig, undiazotierbar. Ber. S-Gehalt 17,2

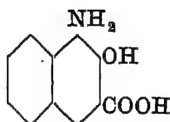


2- (3' - Aminophenyl) oxy-7-amino-8-sulfona tho-α, β -thiazol (m-A nophenylthiazol der Säure): Fällt aus der sau Reduktionslösung als olivegelber gallertiger Niederschlag aus, troc ein braunes Pulver. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, die Alkalis gut mit gelbbrauner Farbe ohne Fluoreszenz. Gegen Oxydationsmi beständig. Diazotierung an der externen Aminogruppe und Kuppl mit R-Salz zu einem gelbroten Farbstoff, der zu Baumwolle wenig Affinität hat λH_2O = 524,5, 492,0, $\mu\mu$, Lösung orange, fluo ziert im Lichte der Uviollampe. λH_2SO_4 = 538,0, 503,0 $\mu\mu$.



2 - (4' - Aminopheny 6 -oxy-7-amino-8 -sul naphtho-α, β-thiazol Aminophenylthiazol d J-Säure): Aussehen u Verhalten gleich wie beim m-Aminophenylderivat. Der Diazokör kuppelt mit R-Salz zu einem fuchsinroten Farbstoff, der Affini hat zu Baumwolle, λ_{H_2O} = 550, 515 $\mu\mu$ (verschwommen), Lös fuchsinrot, fluoresziert im Lichte der Uviollampe. $\lambda_{H_2SO_4}$ = 58 547,5 $\mu\mu$.

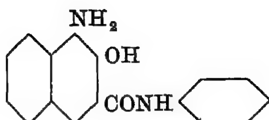
7. 1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure und deren Arylamide.



1 - Amino - 2 - oxy-3-naphthoesäure: Ge Prismen. Zersetzt sich bei 205° ohne zu schmelz Leicht löslich in Aceton, Äther und Alkohol, sch in Benzol und Chloroform. Zerfällt beim Erhit mit verdünnter Schwefelsäure in Ammoniak u

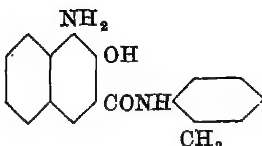
3,4-Dioxy-2-naphthoesäure Smp. 220,5°. Die alkoholische Lösung wird mit wenig verdünntem Ferrichlorid violett. Diazotierung indirekt. Der goldgelbe Diazokörper kuppelt mit Resorcin in alkalischer Lösung beim Erwärmen zu einem violettroten Farbstoff

λ_{H_2O} = **542**, (453) $\mu\mu$,
$\lambda_{C_2H_5OH}$ = **484**, (453) $\mu\mu$,
$\lambda_{H_2SO_4}$ = **579,5**, 541 $\mu\mu$, Lösung fuchsinrot.



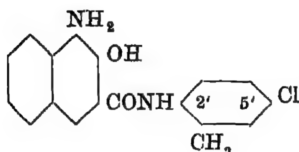
1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure-anilid (1-Aminonaphthol AS): Smp. 180—181°, feine gelbe Nadeln, löslich in Alkohol und Essigsäure, wenig in Äther. Sehr gut löslich in Alkali oder Ammoniak; in Soda erst in der Wärme etwas löslich. Oxydation mit Chromsäure führt zum 1, 2-Chinon Smp. 204—205°. Indirekte Diazotierung gibt einen orangebraunen Diazokörper. Derselbe kuppelt mit Resorcin in alkoholisch-natronalkalischer Lösung zu einem violettroten Farbstoff

λ_{H_2O} = 565, **538** $\mu\mu$,
$\lambda_{C_2H_5OH}$ = 584, **542,5**, 517 $\mu\mu$,
$\lambda_{H_2SO_4}$ = **590,5** 556 $\mu\mu$, Lösung blaurot.



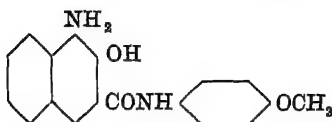
1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure-o-toluidid (1-Aminonaphthol ASD): Smp. 153°, Gräulich-weiß (aus Eisessig). In Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe gut löslich. Diazokörper orange, kuppelt mit Resorcin in alkoholisch-natronalkalischer Lösung

λ_{H_2O} = (555), **535** $\mu\mu$,
$\lambda_{C_2H_5OH}$ = 584,5, **544**, 517 $\mu\mu$,
$\lambda_{H_2SO_4}$ = **596**, 559 $\mu\mu$. Lösung rotviolett.



1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure-5'-chlor-2'-toluidid (1-Aminonaphthol ASTR): Smp. 176°, Bräunlichweiß. Eigenschaften wie beim Anilid. Diazokörper orange, kuppelt mit Resorcin in alkoholisch-natronalkalischer Lösung

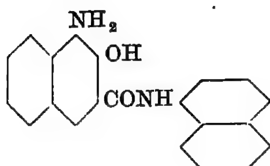
λ_{H_2O} = 571, **534,5** $\mu\mu$,
$\lambda_{C_2H_5OH}$ = **585,5**, 547 $\mu\mu$,
$\lambda_{H_2SO_4}$ = **595,5**, 557 $\mu\mu$, Lösung blaurot.



1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure-4'-anisidid (1-Aminonaphthol ASRL): Smp. 156° Orangegelb aus Alkohol. Löslichkeiten und Verhalten wie beim Anilid. Diazokörper

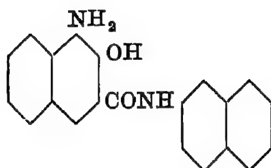
orangebraun, kuppelt mit Resorcin in alkoholisch-natronalkalis Lösung

λ_{H_2O} = 555, 519,5 $\mu\mu$,
$\lambda_{C_2H_5OH}$ = 584,5, 543 $\mu\mu$,
$\lambda_{H_2SO_4}$ = 593,5, 558 $\mu\mu$, Lösung blaurot.



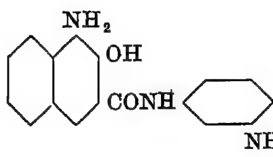
1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäur naphthalid (1-Aminonaphthol ASI Smp. 198°, intensiv kanariengelb (aus Alkc Eigenschaften und Verhalten wie beim An Diazokörper rotbraun, kuppelt mit Reso in alkoholisch-natronalkalischer Lösung

λ_{H_2O} = 553, 526 $\mu\mu$,
$\lambda_{C_2H_5OH}$ = 586,5, 549 $\mu\mu$,
$\lambda_{H_2SO_4}$ = 594,5, 557,5 $\mu\mu$, Lösung rötlich violett.



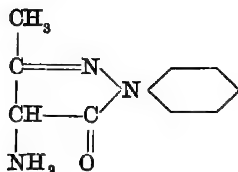
1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure naphthalid (1-Aminonaphthol ASS Smp. 180°, schwach gelb. Eigenschaften Verhalten wie beim Anilid. Diazokörper ora braun, kuppelt mit Resorcin in alkoholi natronalkalischer Lösung

λ_{H_2O} = 562, 528 $\mu\mu$,
$\lambda_{C_2H_5OH}$ = 586, 547 $\mu\mu$,
$\lambda_{H_2SO_4}$ = 594, 558 $\mu\mu$, Lösung rötlich violett.

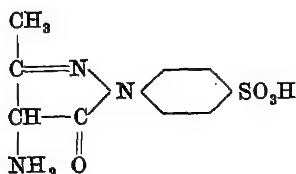


1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäu 3'-aminophenylamid (aus Napht ASBS): Smp. 165°. Gelbe Kristalle Benzol. Wird nur aus nicht wässeri Lösungsmitteln ganz rein erhalten. Et löslich in heißer verdünnter Salzsäure. salpetriger Säure entsteht ein rotoranger Niederschlag, der ni kuppelt mit Resorcin.

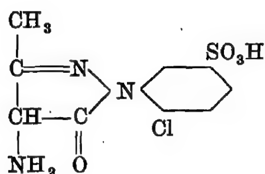
8. Aminopyrazolone.



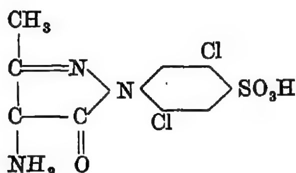
4-Amino-1-phenyl-3-methyl-5-py zolon: Leicht lösliches Chlorhydrat. Salpet Säure oxydiert zu Rubazonsäure, aus Eise rote Nadeln vom Smp. 181°. Die Rubazonsä löst sich in Alkali violett λ = 540 $\mu\mu$.



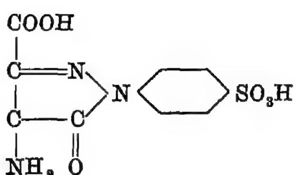
4-Amino-1-(4')-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon: $C_{10}H_{11}O_4N_3S$. Ber. S-Gehalt 11,90%. Schwer löslich. Die wässerige Lösung wird bei Zusatz von Natriumnitrit violett $\lambda = 541\ \mu\mu$.



4-Amino-1(2'-chlor-5'-sulfo)phenyl-3-methyl-5-pyrazolon: $C_{10}H_{10}O_4N_3SCl$. Ber. S-Gehalt 10,56%. Zur Gewinnung muß die Reaktionslösung zur Trockene verdampft werden. Die isolierte Säure ist schwer löslich. Mit Natriumnitrit entsteht die violette Lösung der Sulforubazonsäure $\lambda = 543\ \mu\mu$.



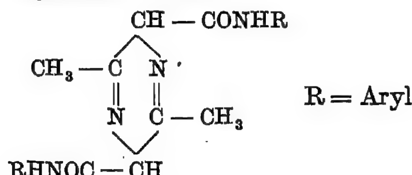
4-Amino-1-(2',5'-dichlor-4'-sulfo)phenyl-3-methyl-5-pyrazolon: $C_{10}H_9O_4N_3SCl_2$. Ber. S-Gehalt 9,47%. Zur Gewinnung muß die Reduktionslösung zur Trockene verdampft werden. Die isolierte Säure ist schwer löslich. Mit Natriumnitrit entsteht die violette Lösung der Sulforubazonsäure $\lambda = 541\ \mu\mu$.



4-Amino-1-(4')-sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure: $C_{10}H_9O_6N_3S$. Ber. S-Gehalt 10,70%. Schwer löslich, gelbe Blättchen. Mit Natriumnitrit entsteht die violette Lösung der Sulforubazoncarbonsäure $\lambda = 572,\ 555\ \mu\mu$.

9. Die Pyrazine.

Sie haben die allgemeine Formel



Es sind weiße Körper, die aus Eisessig umkristallisiert werden können. Durch Erhitzen während 4 Stunden auf 180° gehen sie in andere, schwach gelbe Verbindungen mit gleicher elementarer Zusammensetzung über. Mit Quecksilberchlorid in Eisessiglösung entstehen schwerlösliche Doppelsalze.

Schmelzpunkte:

2,5-Dimethylpyrazin-dihydrodicarbonsäure-

	Smp. vor dem Erhitzen,	nach de Erhitze
— — — — anilid	218°	218°
— — — — 2-toluidid	236—37°	270°
— — — — 4-toluidid	227°	270°
— — — — 1, 3, 4-xylidid	190°	256°
— — — — 2-anisidid	231°	256°
— — — — 2-chloranilid	195°	251°
— — — — 2,5-dichloranilid	215°	258°

Das m-Xylidid und das 2,5-Dichloranilid gehen schon beim U kristallisieren aus Eisessig in die höher schmelzende Stufe über.

C. Spektroskopischer Nachweis von Diazokomponenten.

Die Zahlen bedeuten die Wellenlängen der Absorptionslinien, gemessen in $\mu\mu$.

1. 2-Naphthol-3,6-disulfosäure-Farbstoffe.

Diazokomponente	Wasser	Äthylalkohol	Konz. Schwefelsäure
Anilin	521 , 490	516 , 489	526 , 496
2-Toluidin	530 , 493	522,5, 491	536 , 502,5
3-Toluidin	525 , 492	519 , 489	534,5, 501
4-Toluidin	531,5, 496	525 , 495	540 , 505
1, 3, 4-Xylidin	538 , 501	530,5, 500	546 , 513,5
1, 4, 2-Xylidin	535 , 499,5	527,5, 495	549 , 516
1, 2, 4, 5-Cumidin	544,5, 506	537,5, 501,5	558 , 524
2-Aminophenol	541 , 504	543 , 502,5	ca. 565 ?, 535 sehr unscharf Lös. tiefrot
2-Anisidin	543 , 510	535 , 500	572,5, 537,5
2-Phenetidin	542 , 511	536 , 501	573 , 540
4-Aminophenol	547 , 509	549,5, 514	546 , 512
4-Anisidin	544 , 508	540 , 508	553 , 521
4-Phenetidin	543 , 509	542 , 507	553 , 519
2-Amino-4-chlorphenol	542,5, 508	543 , 506	583 , 555
4-Chlor-2-anisidin	543 , 511,5	535 , 500	ca. 590, 563 sehr unscharf Lös. tiefrot
3-Amino-4-kresolmethyläther (Kresidin)	550 , 515	544,5, 507	ca. 560, sehr verschwommen
2-Chloranilin	524 , 490	516 , 486	544 , 510
3-Chloranilin	517 , 486	509 , 485	537 , 504,5
4-Chloranilin	526 , 491	519 , 489	546 , 514,5
2, 4-Dichloranilin	520 , 488,5	514 , 486,5	555,5, 523
2, 5-Dichloranilin	528 , 493,5	516 , 487	558 , 523
4-Chlor-2-toluidin	518 , 490	522 , 489	550 , 518,5
5-Chlor-2-toluidin	536 , 499	526 , 492,5	553 , 520,5
6-Chlor-2-toluidin	525,5, 493	520,5, 489	540 , 509,5
2-Aminobenzoesäure	520 , 491	513 , 485	541,5, 510
3-Aminobenzoesäure	519 , 487	513 , 485	530 , 496
4-Aminobenzoesäure	524,5, 491	525 , 492	544 , 512,5
4-Aminophenol-2-carbonsäure	543 , 506		538 , 502
5-Amino-2-kresol-3-carbonsäure	548 , 514	562,5 (529) 474	545,5, 511,5
3-Aminoanilin	527 , 496		530,5, 498
3-Aminophenyloxaminsäure	521 , 488,5		534,5, 500,5

Diazokomponente	Wasser	Äthylalkohol	Konz. Schwe säure
4-Aminoanilin	ca. 527, 487 verschwommen		524 , 493
4-Aminoacetanilid . . .	531 , 498,5	543 , 511,5	543 , 511
4-Aminophenyloxaminsäure	539 , 501 verschwommen		551 , 517,
4-Aminodimethylanilin .	sehr verschw. ca. 530—485 Lös. violettrot	509 , 479	526 , 495
4-Aminodiphenylamin . .	sehr verschw. ca. 535—495 Lös. violettrot	511 , 486	527,5, 497
4 - Amino - 2-chlorphenyloxaminsäure	522 , 490 verschwommen		560,5(531)49 verschwomm
Benzidin	570 , 524 verschwommen		635 , 589 Lös. blau
3, 3'-Tolidin	555 , 519	539,5, 504,5	570 , 541 Lös. fuchsin
2, 2'-Tolidin	541 , 500,5		558 , 521 Lös. rot
3-Äthoxybenzidin	unscharfes Band ca. 560	573 , 548 sehr unscharf	645 , 598 grünstichig b
3, 3'-Dianisidin	608 , 580 verschwommen		659,5 Lös. reinbla
3, 3'-Dichlorbenzidin . .	552 , 512,5		636 , 588, Lös. blau
2, 2'-Benzidinsulfon . .	578 , 547		626,5, 582,5, Lös. violettr
4, 4'-Diaminodiphenylamin	635 , 586		661 , 608
4, 4'-Diaminodiphenylmethan	538,5, 498		552, 516, 48 Lös. rot
4, 4'-Diamino-3, 3'-ditolylmethan	548 , 500,5		554,5, 520,5,
4, 4'-Diamino-3, 6, 3', 6'-dixylylmethan . . .	568 , 524		555, 517,5, 4
4, 4'-Diaminodiphenylharnstoff	558 , 530 unscharf		560, 531, 4
Thioanilin	537 , 502		690, 640, u scharf, Lös. b
1-Naphthylamin	Breit. Band ca. 520	Breit. Band ca. 522	640 , 594 Lös. blau
2-Naphthylamin.	543 , 498	535 , 500	ca. 580, 555 Lös. violet

2. β-Naphthol-Farbstoffe.

Diazokomponente	Wasser	Äthylalkohol	Konz. Schwefelsäure
2-Anilinsulfosäure . . .	505,5, 483,5 verschwommen	502,5, 480,5 verschwommen	**567,5**, 535,5
3-Anilinsulfosäure . . .	505,5, 486 verschwommen	509 , 481 verschwommen	**556** , 526
4-Anilinsulfosäure . .	511,5, 488,5	513,5, 487,5	**563,5**, 533 [1]
Anilin-2, 4-disulfosäure .	507,5, **483**	505 , **479,5**	**560** , 528,5
Anilin-2, 5-disulfosäure .	509,5, **478**	502 , **479,5**	**562** , 538
2-Toluidin-5-sulfosäure. .	521,5, **488**	522,5, 490,5	**573,5**, 539
4-Toluidin-2-sulfosäure. .	516 , **489,5**	519,5, 488	**562** , 532,5
4-Toluidin-3, 5-disulfosäure	ca. 508, **490** verschwommen	520 , 488	569,5, 539,5
1, 3, 4-Xylidin-5-sulfosäure	529 , **489**	527,5, 493	575 , 539,5
1, 3, 4-Xylidin-6-sulfosäure	531 , **492**	529 , 494	573,5, 540,5
2-Toluidin-4-sulfosäure. .	519,5, 488,5	518,5, 489,5	568 , 535,5
2-Aminophenol-4-sulfosäure	530,5, 500,5	536 , 502	**575** , 540,5
2-Aminophenol-4, 6-disulfosäure	528 , **493,5**	527 , 495	**579,5**, 547
3-Amino-2-kresol-5-sulfosäure	530 , 496	535,5, 497,5	576,5, 545
3-Amino-4-kresol-5-sulfosäure	539 , 498	538 , 505,5	**583** , 547
4-Chloranilin-3-sulfosäure	514 , 489	514 , 487	566 , 535
2-Chloranilin-5-sulfosäure	513 , 487	511 , 486	**574,5**, 542
4-Anisidin-2-sulfosäure .	534 , **495**	537, Auslösch. bei 470	576 , 539,5
3-Aminoacetanilid-4-sulfosäure	505 , 482,5	507 , 484	**570** , 536
4-Aminoacetanilid-3-sulfosäure	ca. 535, **490** verschwommen	531 , **495**	581 , 546
Benzidin-3-sulfosäure (Affinität zu Baumwolle)	Sehr schwer lösl. 2 verschw. Banden, 525 495	2 verschw. Banden ca. 530 , 500	632 , 593
Benzidin-3, 3'-disulfosäure (Affinität zu Baumwolle)	Schwer löslich ca. 532, 500 verschwommen	schwache verschwommene Banden ca. 535, 500	632 , 589
Benzidin-2, 2'-disulfosäure (keine Affinität zu Baumwolle)	533 , 494	**522,5**, 490	**577** , 538

[1] Unter Anwendung des Vierordtschen Doppelspaltes ist es leicht möglich, die Farbstoffe aus den isomeren Anilinsulfosäuren auseinanderzuhalten.

Diazokomponente	Wasser	Äthylalkohol	Konz. Schw säure
Diaminostilbendisulfosäure (Affinität zu Baumwolle)	sehr schwach ca. 550, Lös. violettblau	524	622 , 576
1-Naphthylamin-4-sulfosäure	500		629 , 587
1-Naphthylamin-5-sulfosäure	499		608,5, 568
1-Naphthylamin-6-sulfosäure	499		607,5, 568
1-Naphthylamin-7-sulfosäure	500		572
1-Naphthylamin-3, 6-disulfosäure	498,5		604,5, 568
1-Naphthylamin-3, 8-disulfosäure	492		578,5, 542
1-Naphthylamin-4, 7-disulfosäure	498,5		617 , 575
1-Naphthylamin-4, 8-disulfosäure	491		ca. 540
2-Naphthylamin-1-sulfosäure	505,5		589,5, 552,
2-Naphthylamin-6-sulfosäure	494		579,5, 543,
2-Naphthylamin-7-sulfosäure	492		581,5, 544,
2-Naphthylamin-8-sulfosäure	494,5		581 , 544,
2-Naphthylamin-3, 6-disulfosäure	493,5		
2-Naphthylamin-4, 7-disulfosäure	490,5		582 , 542,
2-Naphthylamin-4, 8-disulfosäure	492		581,5, 544,
2-Naphthylamin-5, 7-disulfosäure	490,5		576 , 542
2-Naphthylamin-6, 8-disulfosäure	494,5		583,5, 546

3. β-Naphthol-Farbstoffe, geordnet nach steigenden Smp.

(F. M. Rowe und C. Levin, Journ. of the Soc. of Dyers a. Colourists 1924, 218.)

Herr Dr. Rowe hat in zuvorkommender Weise die Farbstoffe zur Aufnahme der Absorptionsspektren zur Verfügung gestellt, wofür ihm bestens gedankt sei.

Die Farbstoffe werden zur Reinigung aus Toluol (T), Eisessig (E) oder Nitrobenzol (N) umkristallisiert. Die Wellenlängenangaben verstehen sich in $\mu\mu$.

Amin	Kristallform	aus	Smp.	Lösung in konz. Schwefelsäure	Niederschlag nach verd. dieser Lös. mit Wasser
2-Toluidin	rote Nadeln	E	128°	weinrot **568**, 528	gelblich-rot
4-Toluidin	orangerote Nadeln	E	130°	weinrot **562**, 527	orange-rot
Anilin	rote Nadeln	E	131°	rot **555**, 519	orange
4-Anisidin	glänzende rote Blättchen	E	139°	rot **569**, 532,5	rot
4-Phenetidin	rote Nadeln	T	140°	rot **569**, 534	orange-rot
3-Toluidin	glänzende rote Nadeln	T	140°	weinrot **558**, 523,5	orange
2-Phenetidin	leuchtendrotes Kristallpulver	E	145°	weinrot **578,5**, 541,5	leuchtend rot
3, 5-Dichlor-2-toluidin	matte orangerote Nadeln	T	153°	weinrot	orange
1, 4, 2-Xylidin	dünne lange rote Nadeln	T	156°	weinrot **564**, 530	orange-rot
4-Chloranilin	rote Nadeln	T	160°	weinrot **568**, 532	rot
2-Nitro-4-toluidin	orange Nadeln	E	162°	rot **562**, 529	gelblich-rot
1, 3, 4-Xylidin	Büschel von roten Nadeln	T	166°	weinrot **570,5**, 537	hellrot
2-Chloranilin	orange Blättchen	T	167°	weinrot **569,5**, 533	gelblich-orange
3-Nitro-2-toluidin	glänzende rote Würfel	T	168°	weinrot **570,5**, 540	rot
3-Nitro-4-phenetidin	kleine rote Blätter	T	169°	weinrot **579**, 542,5	rot
5-Chlor-2-toluidin	feine rote Nadeln	T	172°	fuchsinrot **576**, 540	rot
2-Naphthylamin	dunkelrotes Kristallpulver	E	174°	weinrot **581,5**, 547,5	rot
3-Amino-4-kresol-methyläther	dunkelr. prism. Nadeln m. grün. Glanz	T	174°	tief purpur **594**, 554	orange-rot
3-Amino-4-kresol-benzyläther	rote Nadeln mit gelbem Reflex	T	174°	rosarot **574**, 543	orange-rot
2-Chlor-4-toluidin	glänzende rote Blättchen	T	178°	weinrot **577**, 539,5	orange-rot
3-Chlor-4-toluidin	glänzende rote Nadeln	T	179°	weinrot **575,5** 539,5	rot

Amin	Kristallform	aus	Smp.	Lösung in konz. Schwefelsäure	Nied schlag verd. Lösun. Was
2-Anisidin	rotes Kristallpulver, bronzierend	E	180°	fuchsinrot 578, 540	rot
4-Chlor-2-phenetidin	Büschel von langen rot. federig. Nadeln	T	183°	fuchsinrot 579, 539,5	rot
2,5-Dichloranilin	orangerote Nadeln	E	183°	weinrot 576,5, 539	oran
o-Aminoazotoluol	kleine bronze Nadeln mit grünem Reflex	T	188°	bläulichgrün 659,5, 608	rot
3-Nitranilin	rote prismatische Nadeln m. grün. Glanz	E	194°	weinrot 559, 526	gelbl ro
4-Chlor-3-nitranilin	karmoisinrote Nadeln	T	199°	weinrot 568, 534	rot
Aminoazobenzol	Büschel von rötlichbraunen Nadeln	T	202°	grünlichblau 640, 590,5	tiefb ro
4-Chlor-2-anisidin	dunkelrote prismatische Nadeln mit grünem Reflex	T	203°	rötlichviolett 594, 558	rot
4-Nitro-2-toluidin	lange rötlichbraune Nadeln	E	206°	fuchsinrot 570,5, 537,5	oran ro
5-Nitro-1, 3, 4-xylidin	ziegelrote Nadeln m. grün. Reflex	T	208°	rot 583, 547	dunk rot
5-Nitro-2-aminobenzoesäure	braunes Pulver	T	210°	grünlichblau 580 ?	bläul br
3-Chlor-4-nitranilin	glänz. rote Nadeln	T	212°	weinrot 576, 540	rot
2-Nitranilin	orangerote Nadeln	E	212°	purpurrot 587, 555	oran ro
Dehydrothio-p-toluidin			214°	violett	
6-Nitro-2-toluidin	glänzende rote Nadeln	E	215°	magentarot 564,5, 534,5	rot
3′-Nitro-4-aminoazobenzol	kleine orange Nadeln mit metallischem Glanz	T	218°	blau 577, 541,5	blau let
3-Nitro-6-chloranilin	dunkle Kristallklumpen mit grünem Reflex	E	219°	weinrot 575, 543 verschwommen	oran ro
5-Chlor-2-anisidin	glänzende dunkelrote prismatische Nadeln	T	222°	bläulichrot 589, 549	rot
6-Nitro-1, 3, 4-xylidin	feine rote Nadeln	T	223°	weinrot 577,5, 541	oran
1-Naphthylamin	bronze Blätter mit grünem Reflex	T	224°	tiefblau 629, 590	rötlic br
5-Nitro-1, 4, 2-xylidin	feine rote Nadeln	T	231°	weinrot 587,5, 551	oran

Amin	Kristallform	aus	Smp.	Lösung in konz. Schwefelsäure	Niederschlag nach verd. dieser Lösung mit Wasser
5-Nitro-4-chlor-2-phenetidin	rote Nadeln	T	236°	violettrot 588, 551,5	orange
2-Nitro-5-chloranilin	rote Nadeln	E	243°	rötlichviolett	rot
5-Nitro-2-toluidin	rote Nadeln mit metall. Glanz	T	248°	weinrot 587,5, 551	orange-rot
2-Nitro-1-naphthylamin	bronze kristall. Pulver	T	250°	tiefblau keine Abs. banden	bläulich-rot
4-Nitranilin	rotbraune Nadeln	E	250°	violettrot 576,5, 542,5	rötlich-braun
4-Nitro-2-anisidin	glänzende rote Blättchen	T	252°	fuchsinrot 582, 544,5	orange-rot
4-Chlor-2-nitranilin	feine rote Nadeln	E	252°	purpur 598,5, 563	orange-rot
4-Nitro-1-naphthylamin	feine ziegelrote Nadeln	T	258°	violett, keine Abs. banden	rötlich-braun
4-Aminoacetanilid	Rosetten v. rötlichbraunen Nadeln	E	261°	weinrot 568, 534,5	rot
Anthranilsäure-methylester	Rosetten v. kleinen roten Nadeln	E	263°	weinrot 572,5, 540	rot
5-Nitro-2-anisidin	Büschel v. kleinen roten Kristallen m. grünem Reflex	T	274°—275°	weinrot 605,5, 565	rot
6-Nitro-3-amino-4-kresolmethyläther	rötlich braune Blättchen	T	275°	blau 606, 571 verschwommen	violett-rot
Anthranilsäure	rotes kristall. Pulver	E	276°	weinrot 569,5, 538,5	orange-rot
3-Nitro-4-toluidin	lange rote Nadeln	E	278°	violett 597, 564	rot
2-Chlor-4-nitranilin	glänzende rote Nadeln	E	282°	purpurrot 588, 552,5	orange-rot
o-Tolidin	feine dunkle Nadeln m. grünem Reflex	T	297°	blau 656, 605 ? verschwommen	bläulich-violett
2, 4-Dinitranilin	kleine rote Nadeln	E	302°	tiefviolett 592, 561	gelblich-rot
Benzidin	dunkles kristall. Pulver m. grün. Reflex	T	302°	blau 643, 594	blau-violett
5-Nitro-4-chlor-2-anisidin	rötlichbraune Nadeln	T	305°	bläulichrot 602, 567	bräunlich-orange
o-Dianisidin	dunkle Blättchen m. grünem Reflex	T	310°	grünlichblau 667, 612 verschwommen	tief-violett

4. Naphthol AS-Farbstoffe.

2-Toluidin	kleine bronz. glänzende Blättchen	E	220°	weinrot 560,5, 524	hellrot

Amin	Kristallform	aus	Smp.	Lösung in konz. Schwefelsäure	Ni schl verd Lösı W.
4-Toluidin	rote Nadeln mit grünem Reflex	E	225°	weinrot **560,5,** 526	hel
Anilin	kleine rote Nadeln	E	237°	rot **551,** 517	rot
4-Anisidin	rote bronzierende Blättchen	E	213°	rötlichblau **578,5,** 536	vio r
4-Phenetidin	dunkelrote Platten mit grünl. Glanz	T	218°	blau **575,** 535,5	hell
3-Toluidin	dunkelrote Platten	T	221°	weinrot **557,5,** 521	hell
2-Phenetidin	dunkelrote prismatische Nadeln m. grünem Glanz	T	201°	bläulichrot **599,5,** 561	zieg
3,5-Dichlor-2-toluidin	Büschel v. dunkelroten Nadeln	T	248°	verschwommen weinrot	ora r
1, 4, 2-Xylidin	feine rote Nadeln	T	268°	tiefrot **568,** 530	hell
4-Chloranilin	rotes kristall. Pulv.	T	249°	weinrot **566,** 530	rot
2-Nitro-4-toluidin	winzige orangerote Nadeln	E	253°	weinrot **566,5,** 532	ora r
1, 3, 4-Xylidin	karmoisinrote federige Nadeln	T	230°	tiefrot **569,** 533	rot
2-Chloranilin	orangerote Nadeln	T	241°	weinrot **568,** 530	hell
3-Nitro-2-toluidin	Bündel von kleinen roten Nadeln	T	233°	weinrot 572, 540	rot
3-Nitro-4-phenetidin	hellrotes kristall. Pulver	T	215°	fuchsinrot **582,5,** 544	ora r
5-Chlor-2-toluidin	bronzierende rote Nadeln	T	233°	weinrot **575,** 538	rot
2-Naphthylamin	rotes Kristallpulver	E	211°	tiefblau **600,** 567	rot
3-Amino-4-kresolmethyläther	dunkelrote Nadeln	T	223°	tiefindigoblau **607,** 573	rot
3-Amino-4-kresolbenzyläther	rötlichbraune Nadeln m. grünem Reflex	T	262°	rötlichviolett **607,** 575	viol rc
2-Chlor-4-toluidin	kleine rote Nadeln m. grünem Reflex	T	217°	fuchsinrot **575,** 535,5	oran rc
3-Chlor-4-toluidin	feine orangerote Nadeln mit grünem Reflex	T	213°	bläulichrot **569,** 530,5	gelb
2-Anisidin	kleine rote Nadeln	T	229°	violett **598,** 559	blär rc
4-Chlor-2-phenetidin	winzige rote Nadeln	T	227°	fuchsinrot **581,** 551	oran rc
2,5-Dichloranilin	glänzende rote Blättchen	E	304°	bläulichrot	rot
o-Aminoazotoluol	bräunlichrotes Kristallpulver	T	245°	bläulichgrün **655,5,** 604	viol rc
3-Nitranilin	kleine rote Nadeln	E	271°	rot **558,5,** 528	rot

Amin	Kristallform	aus	Smp.	Lösung in konz. Schwefelsäure	Niederschlag nach verd. dieser Lösung mit Wasser
4-Chlor-3-nitranilin	winzige rötlichbraune Nadeln	T	287°	weinrot **570**, 535	orangerot
Aminoazobenzol	ziegelrotes Kristallpulver	T	203°	grün **644**, 584,5	rötlichbraun
4-Chlor-2-anisidin	dunkelrote prismatische Nadeln	T	237°	blau **613**, 574	bläulichrot
4-Nitro-2-toluidin	rote Nadeln mit grünem Reflex	E	304°	rot **570**, 534	gelblichrot
5-Nitro-1, 3, 4-xylidin	kleine rote Nadeln	T	289°	fuchsinrot **573,5**, 540	bläulichrot
5-Nitro-2-aminobenzoesäure	hellrotes Kristallpulver	T	238°	bläulichrot **558**, 517	rot
3-Chlor-4-nitranilin	rotes Kristallpulver	T	226°	weinrot **570**, 542	rosa
2-Nitranilin	rote Nadeln	E	279°	rot **583**, 552,5	rot
6-Nitro-2-toluidin	glänzende orangerote Nadeln	E	265°	fuchsinrot **569**, 534	orangerot
3′-Nitro-4-aminoazobenzol	orangerotes Kristallpulver	T	270°	karmoisinrot **559,5**, 527	orangerot
6-Chlor-3-nitranilin	dunkelrotes Kristallpulver	E	296°	purpurrot **576**, 545,5	rot
5-Chlor-2-anisidin	dunkle karmoisinrote Nadeln mit grünem Schimmer	T	239°	bläulichviolett **600**, 567	violettrot
6-Nitro-1, 3, 4-xylidin	hellrotes Kristallpulver	T	258°	weinrot **576**, 539	hellrot
1-Naphthylamin	dunkle karmoisinrote Blättchen m. bronze Reflexe	T	270°	blau **645**, 600 verschwommen	bläulichrot
5-Nitro-1, 4, 2-xylidin	feine rötlichbraune Nadeln m. grünem Reflex	T	279°	tiefrot **584**,549,5	bräunlichrot
5-Nitro-4-chlor-2-phenetidin	feine hellrote Nadeln	T	287°	rot **565**, 536 verschwommen	hellrot
5-Chlor-2-nitranilin	kleine glänzende rote Nadeln	E	311°	rötlichviolett **573,5**, 546 verschwommen	orangerot
5-Nitro-2-toluidin	rotes Kristallpulver	T	268°	fuchsinrot **584**, 547	hellrot
2-Nitro-1-naphthylamin	mauve Kristallpulver	T	227°	bläulichrot 580 ? 550 ? sehr schwach	bläulichrot
4-Nitranilin	rotbraune bronzierende Blättchen	N	290°	rot **575,5**, 542,5	rot
4-Nitro-2-anisidin	kleine dunkelrote Nadeln m. schwachem, grünem Reflex	T	302°	bläulichviolett **586**, 547	hellrot

Amin	Kristallform	aus	Smp.	Lösung in konz. Schwefelsäure	Nied- schlag verd. (Lösung Wass
4-Chlor-2-nitranilin	glänzende rote Blättchen	E	304°	rötlichviolett **594,** 562	rot
4-Nitro-1-naphthyl-amin	dunkle Blätter mit grünem Glanz	T	280°	bläulichrot 571, 541 sehr schwach	violet rot
4-Aminoacetanilid	braune Platten mit grünem Reflex	E	282°	weinrot **572,** 536	gelbli rot
2-Aminobenzoe-säuremethylester	rote Nadeln mit bronze Reflex	E	226°	weinrot **578,** 537,5	orang rot
5-Nitro-2-anisidin .	rote Nadeln mit grünem Reflex	T	293°	violettblau **608,** 571	bläuli rot
6-Nitro-3-amino-4-kresolmethyläther	rote prismatische Nadeln	T	282°	bläulichrot 580, ca. 544	orang rot
2-Aminobenzoesäure	orangerotes Kristallpulver	E	310°	weinrot **572,** 539	gelbli rot
3-Nitro-4-toluidin	rötlichbraune Nadeln	E	284°	weinrot **596,** 559	rot
2-Chlor-4-nitranilin	orangerote Nadeln	E	313°	purpur **569,5,** 539	rot
o-Tolidin	dunkelviolettes Kristallpulver	T	über 320°	blau Beginn. Absorpt. im Rot bei 660, 616 ?	bläuli viol
2,4-Dinitranilin	kleine bronze Nadeln	E	305°	weinrot **558,5,** 528,5	orang rot
Benzidin	dunkelviolettes Kristallpulver	T	über 320°	blau, **657,** 605 verschwommen	bläuli viol
5-Nitro-4-chlor-2-anisidin	rötlichbraune Nadeln mit grünem Glanz	T	300°	bläulichviolett **609,** 576	gelblic rot
o-Dianisidin	dunkelviolettes Kristallpulver	T	über 320°	grünlichblau Beginn. Absorpt. im Rot bei 650	bläuli viol

5. Naphthol ASBS-Farbstoffe.

3,5-Dichlor-2-toluidin	dunkelrotes Kristallpulver	E	261°	fuchsinrot	rot
1-Naphthylamin	ziegelrotes Kristallpulver	N	272°	blau	violett
o-Aminoazotoluol	violettes Kristallpulver	T	277°	bläulichgrün	violett
2-Anisidin	rotes Kristallpulver mit metallischem Glanz	T	287°	violett	bläulic rot
4-Chlor-2-anisidin	kleine rote Nadeln m. grünem Glanz	N	292°	rötlichviolett	tiefrot

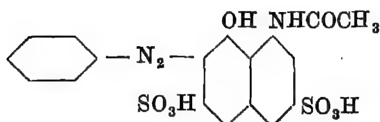
Amin	Kristallform	aus	Smp.	Lösung in konz. Schwefelsäure	Niederschlag nach verd. dieser Lösung mit Wasser
3-Nitranilin	hellrotes Kristallpulver	N	296°	weinrot	gelblichrot
2-Nitranilin	rote Blättchen	E	300°	kirschrot	ziegelrot
4-Nitro-2-toluidin	kleine rote Nadeln mit schwachem, gelbem Glanz	N	309°	rot	rot
2, 4-Dichloranilin	dunkelrote Blättchen	E	310°	weinrot	ziegelrot
4-Nitranilin	ziegelrotes Kristallpulver	N	315°	bläulichrot	rot
3-Nitro-4-toluidin	rot bronzierende Nadeln	N	317°	rötlichviolett	rot
5-Nitro-2-anisidin	rotes Kristallpulver	T	über 325°	violett	bräunlichrot
Benzidin	dunkelviolettes Kristallpulver	T	über 325°	tiefblau	violett

6. Naphthol ASBO-Farbstoffe.

o-Aminoazotoluol	ziegelrotes Kristallpulver	T	264°	bläulichgrün	hellrot
4-Chlor-2-nitranilin	feine rote bronzierende Nadeln	T	298°	fuchsinrot	hellrot
4-Nitro-2-toluidin	rote Nadeln mit schwach grünem Glanz	T	300°	weinrot	gelblichrot
3-Nitro-4-toluidin	feine ziegelrote Nadeln	T	307°	bläulichviolett	rot
4-Nitro-2-anisidin	kleine rote Nadeln	T	310°	fuchsinrot	scharlach
5-Nitro-2-anisidin	kleine rote, schwache bronzierende Nadeln	T	315°	rot, mit blauer Fluoreszenz	rot
5-Nitro-2-toluidin, gekuppelt mit Naphthol ASRL:	rötlichbraunes Kristallpulver	T	281°	fuchsinrot	hellrot
2-Chloranilin, gekuppelt m. Naphthol ASG:	gelbes Kristallpulver	T	318°	grünlichgelb	gelb

III. Beispiele.

1. Amidonaphtholrot G.



Verseifung:

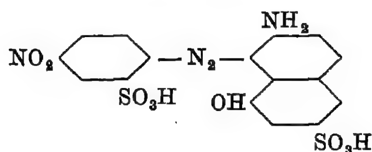
Man kocht 20 g des Farbstoffes 5 Stunden lang unter Rückfl kühlung mit 10%iger Salzsäure. Die abgespaltene Essigsäure wird Apparat von Kutscher-Steudel mit Äther extrahiert. Man trock den Ätherextrakt mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert (Äther ab. Hierauf destilliert man die Essigsäure; sie wird durch Kocl mit Thionylchlorid auf die übliche Weise in Acetylchlorid übergefül Durch Kondensation desselben mit Anilin erhält man Acetani Smp. 112°.

Reduktion:

50 g durch Umfällen sorgfältig gereinigter Farbstoff werden 1 150 ccm konz. Salzsäure und 50 g Zinnchlorür aufgekocht, bis E färbung eingetreten ist. Darauf wird mit heißem Wasser auf 500 c verdünnt und durch Elektrolyse das Zinn abgeschieden. Aus der e gedampften Lösung kristallisiert die 7-Amino-H-säure, die abfiltri wird. Sie wird in Wasser gelöst und durch Schütteln an der Luft ox diert. Die Lösung färbt sich violett, ihr Absorptionsspektrum ze zwei Streifen, $\lambda = 528,\ 491\ \mu\mu$.

Aus dem alkalisch gemachten Rückstand isoliert man das Anil das als Acetanilid charakterisiert wird.

2. Erioviolett RL.

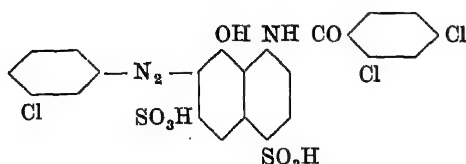


50 g des Farbstoffes werden mit 100 ccm Salzsäure und 50 g Zin chlorür reduziert. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 500 ccm wi der Niederschlag abfiltriert. Er liefert mit Phenanthrenchinon e gelbes Kondensationsprodukt, das sich in konz. Schwefelsäure m blauer Farbe löst. Das Spektrum dieser Lösung zeigt einen Streif bei $\lambda = 611\ \mu\mu$. Die Säure ist daher sauer gekuppelte γ-Säure.

Aus dem elektrolysierten und eingedampften Filtrat kristallisiert p-Phenylendiaminsulfosäure. Sie wird an der Indaminreaktion erkannt (Blaufärbung der anilinhaltigen Lösung bei Oxydation mit Braunstein). Man bestimmt den Schwefelgehalt der umkristallisierten Säure:

$C_6H_6O_3N_2S$: Ber. S 17,02%.

3. Anthosin BN.



20 g Farbstoff werden mit 100 ccm Salzsäure und 50 g Zinnchlorür reduziert. Von der verdünnten Lösung kann ein Niederschlag abfiltriert werden, der sich durch Eisenchlorid und ähnliche Oxydationsmittel nicht oxydieren läßt. Durch 5stündiges Kochen mit 10%iger Schwefelsäure läßt sich eine Säure abspalten, die mit Äther extrahiert wird. Die Säure ist chlorhaltig und schmilzt bei 150°. Die Mischprobe mit 2, 4-Dichlorbenzoesäure schmilzt bei 150°. Die isolierte Säure ist daher 2, 4-Dichlorbenzoesäure (Smp. 158°).

Die schwefelsaure Lösung wird mit Na-acetat abgestumpft. Dabei färbt sie sich an der Luft rot; die Lösung zeigt im Spektroskop 2 Banden $\lambda = 540, 590\ \mu\mu$. Damit ist die K-Säure nachgewiesen.

Aus einer mit Hydrosulfit reduzierten Probe wird durch Wasserdampf eine chlorhaltige Base abgetrieben, die bei 230° siedet. Das Acetylderivat hat den Smp. 72° des Acetyl-m-chloranilins.

Die Synthese Dichlorbenzoyl-K-säure + m-Chloranilin ergibt einen roten Farbstoff, dessen Absorptionsspektrum mit demjenigen des Anthosin BN übereinstimmt

$$\lambda = 531,\ 496\ \mu\mu.$$

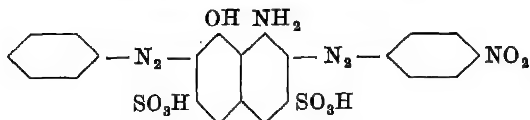
Anthosine:

Anthosin BN	$\lambda = 531,\ 496\ \mu\mu$,
Anthosin 3 BN (mit m-Xylidin ?)	$\lambda = 540,\ 502\ \mu\mu$,
Anthosin 5 BN (mit λ-Naphthylamin ?)	$\lambda = 558,\ 518\ \mu\mu$,
Anthosinviolett BBN	$\lambda = 593,\ 540\ \mu\mu$.

Analoge Kombinationen:

Benzoyl-K-säure-Anilin	$\lambda = 536,\ 500\ \mu\mu$,
Benzoyl-K-säure-Dichloranilin	$\lambda = 546,\ 505\ \mu\mu$,
Benzoyl-H-säure-Dichloranilin	$\lambda = 550,\ 510\ \mu\mu$.

4. Naphtholblauschwarz B.

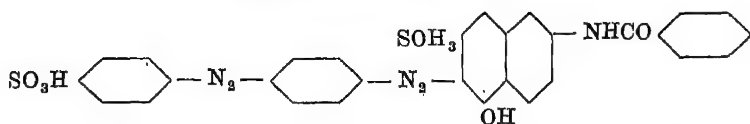


50 g Farbstoff werden in 150 ccm konz. Salzsäure und 100 g Zi chlorür bis zur Entfärbung gekocht, dann mit Wasser auf 500 ccm ▫ dünnt. Die elektrolysierte Lösung wird bis zur beginnenden Krist sation eingedampft. Die ausgeschiedene Säure färbt sich an der I blau, rascher in Na-acetatlösung. Sie ist daher wahrscheinlich ε Diaminosäure. Diese Vermutung wird bestätigt durch die übri Eigenschaften: Die Lösung in Ammoniak wird grün, auf Filterpa] blau mit grünem Rand. Salzsäure erzeugt einen schmutzig violet Fleck. Die Lösung in Salpetersäure wird sofort grün, in der Dur sicht rot, dann rein grün. Nach mehreren Minuten ändert sich die Fa nach gelb. Die Säure ist daher 2, 7-Diamino-H-säure.

Das Filtrat von der Diamino-H-säure wird mit Natronlauge st alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und stehen gelass Beim Erkalten kristallisiert das p-Phenylendiamin aus. Davon w abfiltriert und in das Chinondichlorimid vom Smp. 124^0 übergefül durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Chlorkalklösung.

Die mit Wasser übergetriebene Base wird nach Schotten-Ba mann in das Benzanilid vom Smp. 158^0 übergeführt und so als Ani erkannt.

5. Benzolichtrot 8 BL.



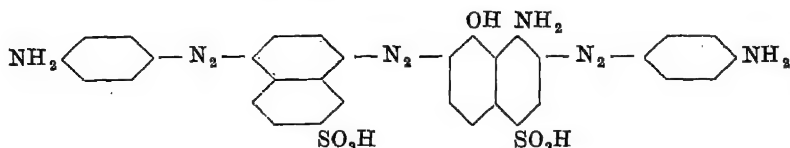
50 g des gereinigten Farbstoffes werden mit 150 ccm konz. Salzsäı und 50 g Zinnchlorür reduziert. Nach dem Verdünnen auf 500 cc bildet sich ein Niederschlag, der abfiltriert und durch Auskochen n angesäuertem Wasser gereinigt wird. Die erhaltene Säure ist schw löslich, läßt sich nicht diazotieren und nicht kuppeln. Gegen Ox dation ist sie sehr beständig. Sie wird eine Stunde am Rückflußküh mit 10%iger Schwefelsäure gekocht. Nach dem Erkalten wird (Lösung mit Äther ausgezogen. Der Äther enthält Benzoesäure, die ı Benzanilid vom Smp. 158^0 identifiziert wird.

Die von der Benzoesäure befreite Lösung wird auf Zusatz v einigen Tropfen Eisenchloridlösung violett, im Spektroskop zeigt si ein Streifen bei 494 $\mu\mu$. Dadurch ist die 6-Amino-J-säure nachgewiese

Die von der Aminobenzoyl-J-säure abfiltrierte heiße Lösung scheidet beim Erkalten Sulfanilsäure aus. Diese wird diazotiert und mit β-Naphthol gekuppelt. Der orange Farbstoff löst sich rot in konzentrierter Schwefelsäure, das Absorptionsspektrum weist zwei Streifen auf bei 563, 533 $\mu\mu$.

Zuletzt wird die Lösung alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand wird als p-Phenylendiamin identifiziert, wie bei Naphtholblauschwarz angegeben ist.

6. Sambesischwarz V.



50 g des gereinigten Farbstoffes werden mit 150 ccm Salzsäure und 50 g Zinnchlorür bis zur Entfärbung gekocht, dann wird auf 500 ccm mit Wasser verdünnt. Die Diamino-S-säure kann direkt abfiltriert werden. Sie löst sich schwer in Na-acetat, die Lösung färbt sich an der Luft langsam blau. Die Lösung in Salpetersäure ist blaugrün, wird langsam grün und zuletzt gelb.

Die filtrierte Lösung wird elektrolysiert und eingedampft. Daraus kristallisiert die Amino-Cleve-säure. Sie ist in Salzsäure leicht löslich, in reinem Wasser dagegen ziemlich schwer. Sie zeigt keine sehr charakteristischen Reaktionen. Zur Kontrolle wird sie analysiert:

$$C_{10}H_{10}O_3N_2S\text{: Ber. S } 13{,}45\%$$

Die zurückbleibende Lösung wird stark alkalisch gemacht. Beim Erkalten scheidet sich das p-Phenylendiamin in glänzenden Schüppchen aus. Es wird identifiziert wie bei Naphtholblauschwarz B angegeben.

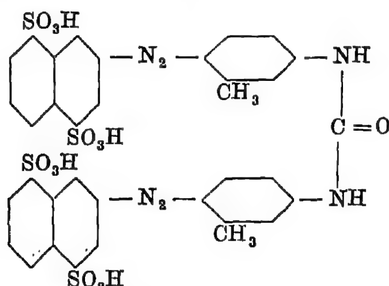
7. Benzolichtgelb RL[1].

30 g Farbstoff werden in 600 ccm Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure stark kongosauer gemacht. Der entstehende dunkelblaue Teig wird in einem Rundkolben auf dem Wasserbade unter mechanischem Rühren gelöst und portionenweise so viel Zinnstaub zugegeben, bis eine Probe auf Filterpapier farblos abläuft. Die Reduktionslösung wird von suspendierten Verunreinigungen abfiltriert und elektrolytisch entzinnt. Nach dem Eindampfen im Vakuum auf 300 ccm wird mit Ammoniak neutralisiert, wobei ein grauer Niederschlag entsteht. Derselbe wird

[1] Diss. Gallup E. T. H. Zürich 1925.

mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und wird in Form von kleir schwach-bläulichen Nadeln erhalten. Sie sind in Wasser und Alka schwer, in Salzsäure hingegen leicht löslich. Beim Erwärmen verkc die Verbindung in der Gegend von 230° ohne zu schmelzen. Sie entl keinen Schwefel, kein Halogen, läßt sich diazotieren und mit β-Na thol zu einem roten Farbstoff kuppeln. Der Stickstoffgehalt wird Mittel zu 20,63% befunden. Die Analyse deutet auf Diaminodito harnstoff (N = 20,74%) und zwar scheint es höchst wahrscheinli daß bei der Herstellung des Farbstoffes m-Toluidin gebraucht wi da dasselbe wie Kresidin in p-Stellung zur Aminogruppe kuppelt.

Die Lösung, von der der Harnstoff abfiltriert wurde, fluoreszi stark blau. Es wird angesäuert mit Salzsäure und im Vakuum bis beginnenden Kristallisation eingedampft. Die so erhaltene Säure bräunlich, in Wasser, Alkalien und Säuren sehr leicht löslich mit bla Fluoreszenz. Sie enthält Schwefel, läßt sich diazotieren und mit β-Na thol zu einem roten Farbstoff kombinieren. Die Fluoreszenz und Leichtlöslichkeit lassen auf eine Naphthylamindi- oder -trisulfosä schließen. Die Fluoreszenz stimmt am besten überein mit derjenig der 2-Naphthylamin-4, 8-disulfosäure (Säure IV). Ebenso absorbier die Lösungen der β-Naphtholfarbstoffe aus der unbekannten Säure u Säure IV beide bei 494 μμ. Die mutmaßliche Konstitution des Benz lichtgelb RL ist demnach folgende:



Dieser Farbstoff wird hergestellt durch Kuppeln von diazotiert Säure IV mit m-Toluidin in schwach essigsaurer Lösung und Behan lung des Monoazofarbstoffes in sodaalkalischer Lösung mit Phosge bei ungefähr 80°. Das Verhalten des fertigen Farbstoffes ist identisc mit demjenigen des Handelsproduktes, während die Kombinatione aus Amino-G-säure einerseits und Kresidin oder o-Anisidin anderseit davon abweichen.

8. Benzolichtgrau BL (By)[1].

Benzolichtgrau besteht zur Hauptsache aus einem blaugrau färben den Produkt, und ist gestellt mit kleinen Mengen eines orange-rot

braunen Farbstoffes, daneben eventuell etwas Direkttiefschwarz. Beim Aufblasen des trockenen Pulvers auf nasses Filterpapier ist das Gemisch deutlich zu erkennen.

Durch Umfällen (Lösen in heißem Wasser und Aussalzen) erhält man den blaugrauen Farbstoff fast rein, und die Mutterlauge färbt ein stumpfes Braungrau.

Reduktion:

Bei der Reduktion des umgefällten Farbstoffes mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht eine braune Lösung. In der Hitze fällt sehr wenig aus. Es wird deshalb direkt elektrolysiert und wenig eingedampft. Beim Erkalten der Lösung erhält man so einen hellbraunen, ziemlich luftempfindlichen Körper, welcher mit Phenanthrenchinon ein Kondensationsprodukt ergibt, dessen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ein Absorptionsband bei $\lambda = 611{,}0\ \mu\mu$ aufweist. Das Phenanthrazin ist identisch mit demjenigen der 1-Amino-γ-säure. Im Farbstoff ist also als Komponente sauer gekuppelte Gammasäure vorhanden, und zwar als Endkomponente, da Gammasäure nur einmal kuppelt. Auch die übrigen Reaktionen stimmen mit der 1-Amino-γ-säure überein.

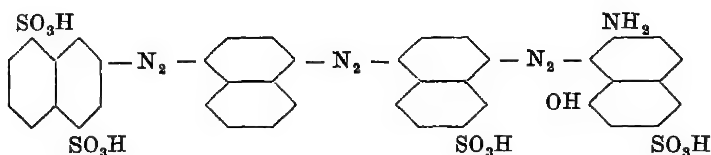
Bei weiterem Eindampfen der Reduktionslösung fällt eine zweite Fraktion aus, deren Eigenschaften nicht sehr charakteristisch sind, da das Produkt nicht einheitlich ist. Da keine charakteristische Eisenchloridreaktion entsteht, ist die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe ausgeschlossen (d. h. eines phenolischen Hydroxyls), es kann sich deshalb nur um Naphthylaminsulfosäuren handeln resp. deren Aminoderivate, mit Phenanthrenchinon entsteht kein Kondensationsprodukt.

Als dritte Fraktion wird schließlich ein leicht löslicher Körper erhalten, welcher in wässeriger oder schwach alkalischer Lösung schwachblau fluoresziert wie Naphthylaminsulfosäuren vom Typus der Freundschen oder Laurentschen Säure oder Säure IV. Mit Nitrit und Salzsäure entsteht ein Diazokörper, dessen Kupplungsprodukt mit R-Salz nach dem Ansäuern zwei nicht sehr scharfe Absorptionsbanden bei $\lambda = 515{,}8$ und $490{,}8\ \mu\mu$ besitzt (= Säure IV).

Durch Reduktion mit Hydrosulfit und Destillation der alkalischen Lösung mit Wasserdampf erhält man keine Base im Destillat, es ist also kein einfaches aromatisches Amin der Benzolreihe vorhanden, sondern nur Sulfosäuren oder Naphthylamine.

Da solche lichtechte, direktziehende Produkte meist Trisazofarbstoffe sind, wird ein solcher aufgebaut aus Naphthylamindisulfosäure 2, 4, 8-α-Naphthylamin-Clevesäure- und Gammasäure sauer:

[1] D. R. P. 293184, Friedl. XIII, 515.



Der Farbstoff färbt aus schwach alkalischem Bade auf Baumw ein Blaugrau, dessen Nuance praktisch identisch ist mit derjenigen gereinigten Benzolichtgrau BL.

Herstellung des Farbstoffes:

$^1/_{10}$ Mol Säure IV wird diazotiert (wie Sulfanilsäure) und zu d Diazoanhydrid eine ameisensaure Lösung von Naphthylamin zugegeb 24 Stunden gekuppelt, aufgewärmt, kochend ausgesalzen und alkali umgefällt. Der Monoazofarbstoff wird indirekt diazotiert, v Diazokörper abfiltriert und ameisensauer mit Clevesäure gekupp nach 24 Stunden aufgewärmt (kuppelt langsam), alkalisch gemac ausgesalzen und 4mal umgefällt, bis die Mutterlauge rotviolett ablä Der Disazofarbstoff ist in alkalischer Lösung violett, in Säure b und zieht bereits auf Baumwolle. Er wird wie oben diazotiert, Diazokörper isoliert und essigsauer mit Gammasäure gekuppelt (Gamm säure in Soda lösen und mit Essigsäure ansäuern). Nach der Kupplu wird langsam aufgewärmt auf 90°, mit Ammoniak schwach alkalis gemacht, ausgesalzen und heiß filtriert.

9. Polarrot G.

30 g Farbstoff werden in ca. 1 Liter dest. Wasser gelöst und 90° mit reiner konzentrierter Salzsäure die Lösung stark mineralsau gemacht. Beim Erkalten scheidet sich die Farbstoffsäure in klein Kriställchen aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werde Der Filterkuchen wird mit 300 ccm Zinnchlorürlösung gekocht. Dab scheidet sich an der Oberfläche ein bräunliches Öl ab, das in Benz aufgenommen wird.

Nach dem Verdunsten des Benzols bleiben kugelige Aggregate v kleinen weißen Nadeln zurück. Nach Umkristallisieren aus Alkoh schmelzen sie bei 140°. Eine Mischprobe mit dem p-Toluolsulfosäur ester von p-Aminophenol schmilzt bei 141—42°, womit die Identit festgestellt ist.

Die entzinnte Reduktionslösung wird im Vakuum auf ca. 300 cc eingedampft, worauf sich nach dem Erkalten gelbliche Kristalle au scheiden. Diese werden abfiltriert und erweisen sich als das Chlo

[1] Salzsaure Lösungen können nicht mit Äther extrahiert werden, da Äth sich erheblich in Salzsäure löst.

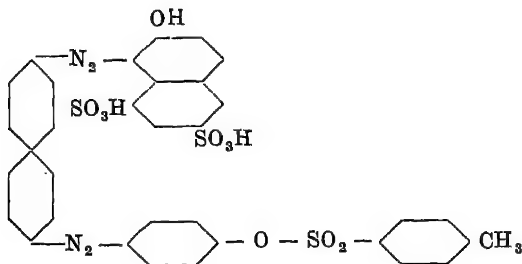
hydrat einer Base. Mit Ammoniak wird dieselbe in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und daraus kristallisiert. Sie hat einen Smp. von 124°, die Mischprobe mit Benzidin schmilzt bei 126°, die Base ist also Benzidin.

Die Reduktionslösung wird weiter bis zur Trockene eingedampft. Es bleibt ein graues Pulver zurück, das in Wasser mit rosa Farbe löslich ist.

Um die vermutete Aminonaphtholsulfosäure reiner herzustellen, macht man einen Reduktionsversuch mit Hydrosulfit. Der rote Farbstoff verschwindet rasch in der Reduktionslösung und es scheidet sich ein gelber Körper ab, der auch nach langem Kochen mit einem Überschuß von Hydrosulfit nicht in Lösung geht. Dieser wird abfiltriert und durch Kochen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung unter Entfärbung fertig reduziert. Es scheidet sich wieder an der Oberfläche der p-Toluolsulfosäureester von p-Aminophenol aus, durch Alkalischmachen wird das Benzidin gefällt. Das Polarrot G wird mit Hydrosulfit also nur einseitig gespalten in die Aminonaphtholsulfosäure und den Monoazofarbstoff aus Benzidin und dem p-Toluolsulfoester von Phenol.

Aus dem schwach gelben Filtrat läßt sich mit Kochsalz nach dem Ansäuern eine Säure fällen, die leicht löslich ist und sich nur in Gegenwart von Kupfersalzen in neutraler Lösung diazotieren läßt. Der Diazokörper läßt sich mit Kochsalz nicht abscheiden, er muß als Bariumsalz gefällt werden. Dieses kuppelt mit Resorcin nur in alkalischer Lösung und erst nach längerem Erwärmen. Das Verhalten der Säure sowie die Absorptionsbanden des Resorcinfarbstoffes deuten auf 1-Amino-G-säure.

Laut Analyse muß dem Polarrot G also folgende Konstitution zukommen:



Die Synthese ergibt einen Farbstoff, der nach dem Umfällen sich reiner erweist als das Handelsprodukt. An Hand der Löslichkeiten kann festgestellt werden, daß der Farbstoff sehr wahrscheinlich als saures Salz in den Handel kommt. Um ein auch in den äußerlichen Eigenschaften identisches Produkt zu erhalten, muß der Farbstoff in Siedehitze in saurer Lösung abgeschieden werden.

10. Polarbrillantrot 3B, B.

Diese beiden Farbstoffe sind erst in letzter Zeit in die Musterk der säure- und walkechten Polarfarben der Firma J. R. Geigy A in Basel aufgenommen worden. Da Verfahren zur Darstellung walkechten Azofarbstoffen von der genannten Firma seit ein Jahren nicht mehr zum Patent angemeldet worden sind, ist anzunehr daß die beiden Polarbrillantrot entweder unter einen alten Anspı fallen oder dann überhaupt nicht patentfähig sind.

Polarbrillantrot 3B.

Reduktion mit Hydrosulfit:

Auf der gelben Reduktionslösung schwimmt ein gelblichbraı Öl, das beim Erkalten kristallisiert. Zweimal unter Zusatz von T kohle aus wässerigem Alkohol umkristallisiert hat die Base einen S von 68°. Die filtrierte Reduktionslösung wird angesäuert und Kochsalz versetzt, wobei nach kurzer Zeit ein voluminöser we Niederschlag sich bildet, der filtriert und mit Kochsalzlösung gewasc wird. Aus 50 g Handelsprodukt erhält man 9—10 g gereinigte I und 15 g Sulfosäure.

Die Base hat folgende Eigenschaften: Sie löst sich in verdün Salzsäure erst beim Erwärmen, beim Erkalten fällt das Chlorhy vom Smp. 168—70° aus, das durch Wasser hydrolysiert wird. Erh man aber die salzsaure Lösung auf ca. 80°, so tritt teilweise Zersetz ein unter Bildung eines wasserdampfflüchtigen Öles. Die Base ent Halogen, nicht aber Schwefel. Eine Stickstoff- und eine Halo bestimmung ergeben ein Verhältnis von Chlor zu Stickstoff wie I und ein Molekulargewicht von 219. Der Smp. des Acetylderivates I bei 166°.

Die ausgesalzene Sulfosäure läßt sich diazotieren und kuppeln, im übrigen aber sehr beständig. Ihre Eigenschaften lassen auf N-Acy oder -K-säure schließen.

Reduktion mit Zinnchlorür:

Sie geht außerordentlich langsam vor sich und ist erst nach c stündigem Kochen beendet. Aus der entzinnten Lösung kristallis nichts aus, so daß man im Vakuum auf die Hälfte eindampft. B Erkalten scheidet sich ein schwach graues Pulver aus, das die R tionen der 7-Amino-H-säure aufweist. Das Spektrum der oxydier Lösung zeigt folgende Banden

$$\lambda = 530,\ 490\ \mu\mu \text{ (aus 7-Amino-H-säure } \lambda = 528,\ 491\ \mu\mu\text{)}.$$

Das Filtrat, das stark nach Toluolsulfosäurechlorid riecht, v zur Trockene eingedampft. Der graue Rückstand wird mit Sodalös

versetzt und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung kristallisiert ein Körper vom Smp. 140°, der sich sowohl in Salzsäure als in Natronlauge, nicht aber in Sodalösung löst. Ferrichlorid bewirkt in salzsaurer Lösung Rotfärbung. Die halogenhaltige Substanz läßt sich diazotieren und mit R-Salz zu einem Farbstoff kombinieren. Es ist wahrscheinlich ein Chloraminophenol.

1 g der Sulfosäure, die man erhält durch Reduktion mit Hydrosulfit, wird mit 20 ccm 10%iger Salzsäure am Rückfluß gekocht. Schon nach kurzer Zeit läßt die Lösung an der Luft oder durch Oxydationsmittel sich oxydieren zu der charakteristischen roten Lösung, die man erhält aus 7-Amino-1, 8-aminonaphtholsulfosäuren. Da es bekannt ist, daß Polarfarben die Toluolsulfogruppe enthalten, ist die Annahme, daß der an den N gebundene Acylrest p-Toluolsulfosäure ist, besonders naheliegend.

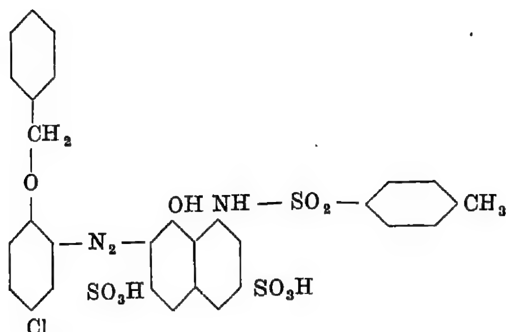
Die Identifizierung der Base gelingt auf folgende Weise. Da bei der Reduktion mit Zinnchlorür ein Aminophenol entsteht, kommt für die Grundbase hauptsächlich die Konstitution eines Esters in Frage. Man kocht 8 g der Base mit 80 ccm 20%iger Salzsäure in einem Kolben mit absteigendem Kühler und leitet zugleich Wasserdampf ein. Es destilliert eine zu Tränen reizende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser, ihr Sdp. liegt bei 175°. Mit Silbernitrat bildet sich beim Erwärmen Chlorsilber. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung verläuft sehr rasch und liefert Benzoesäure Smp. 121°. Das Destillat ist also Benzylchlorid.

Die Flüssigkeit im Kolben wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, filtriert, angesäuert und dann mit Sodalösung versetzt. Im Verlaufe eines Tages kristallisieren weiße Blättchen vom Smp. 139°, die identisch sind mit dem Chloraminophenol, das man erhält durch saure Reduktion des Farbstoffes. Dasselbe ist auch identisch mit dem Chloraminophenol, das dem 2-Nitro-4-chlorphenol entspricht. Die Grundbase ist demnach 4-Chlor-2-aminophenylbenzyläther. Sie kann folgendermaßen synthetisch hergestellt werden. 1, 4-Dichlor-2-nitrobenzol wird mit 2,5 Mol 10%iger Natronlauge im Autoklaven während 10 Stunden auf 150—60° erhitzt. Das entstehende Natriumsalz des Nitrochlorphenols wird mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung nach Frische[1] 5 Stunden gekocht, und der Nitroäther reduziert. Die so erhaltene Base schmilzt bei 68°, ebenso die Mischprobe mit der Base aus dem Farbstoff.

Dem Polarbrillantrot 3 B kommt also laut Analyse folgende Konstitution zu:

---

[1] Ann. 224 (1884), 141.



Synthese:

$^1/_{10}$ Mol H-Säure wird in $^2/_{10}$ Mol Soda und 200 ccm Wasser gelö Bei 60—70° gibt man unter Umrühren in kleinen Portionen Tolu sulfochlorid zu bis die Lösung kein Nitrit mehr aufnimmt. Man brauc dazu einen 2—3fachen Überschuß, da an die Hydroxylgruppe auch ei Toluolsulfogruppe gebunden wird. Dann gibt man soviel Natriu karbonat zu, daß eine 10%ige Sodalösung entsteht und kocht $^1/_2$ Stun zur Abspaltung der an die OH-Gruppe gebundenen Toluolsulfosäu Man läßt nun erkalten und gibt zu der eiskalten Lösung die Diaz lösung zu. Nach mehrstündigem Rühren wärmt man auf 60° auf u salzt mit wenig Kochsalz aus. Durch Umfällen wird der Farbst gereinigt. Sowohl die Lösungen als die Ausfärbungen ergeben kein Unterschied zwischen dem Typ und dem synthetisch hergestellt Produkt.

	Typ	synthetischer Farbstoff
λ_{H_2O}	= 564,5, 522 $\mu\mu$;	durchaus identisch, Banden schärfer als bei Typ, besonders bei 565 $\mu\mu$.
$\lambda_{C_2H_5OH}$	= 561, 522,5, 490 $\mu\mu$;	identisch.
$\lambda_{H_2SO_4}$	= 616, 581 $\mu\mu$;	identische

Beide Banden nicht sehr deutlich.

Monoazofarbstoffe, die als Kupplungskomponente N-Toluolsulf H-säure enthalten, sind an und für sich nichts Neues, denn sie sin schon im D. R. P. 120081[1] (Ciba) erwähnt. Ebenso werden Amin phenylbenzyläther zur Darstellung von Azofarbstoffen genannt i D. R. P. 142899[2] (M. L. B.), so daß es verständlich erscheint, waru das Polarbrillantrot 3 B nicht Gegenstand eines Patentes sein kan Wissenschaftlich interessant ist die leichte Spaltbarkeit des Chlo aminophenylbenzyläthers durch bloßes Kochen mit verdünnter Sal säure unter Bildung von Benzylchlorid[3].

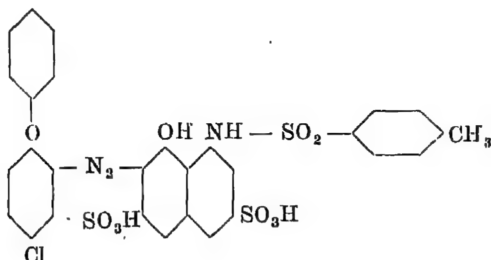
[1] Friedl. VI (1900), 865. [2] Friedl. VII (1902), 466.

[3] Siehe auch W. F. Schort u. M. L. Stewart, Journ. Chem. Soc. Londo 1929, 553.

Polarbrillantrot B.

Dasselbe ist analog zusammengesetzt, enthält aber an Stelle des Aminochlorphenylbenzyläthers den 4-Chlor-2-aminodiphenyläther. Diese Base und Analoge derselben sind beschrieben im D. R. P. 216642[1] (By) und werden hergestellt nach C. Haeussermann und H. Teichmann[2] aus o- oder p-Nitrochlorbenzolen durch Erhitzen mit Phenolkalium auf 150° und Reduktion des entstehenden Nitroäthers.

Formel:



	Typ	Synthetischer Farbstoff
λ_{H_2O}	= 556 , 521,5 $\mu\mu$;	Banden identisch
$\lambda_{C_2H_5OH}$	= 552,5, 516,5 $\mu\mu$;	„ „
$\lambda_{H_2SO_4}$	= 625 , 581 $\mu\mu$;	„ „

Beide Banden sehr undeutlich und verschwommen.

11. Reduktion verschiedener Hansagelb[3].

In den meisten Lösungsmitteln sind sie sehr schwerlöslich, etwas löslich in Amylalkohol und Eisessig, aus welchem sie umkristallisiert und mit charakteristischem Smp. erhalten werden können. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit sind folgende Reduktionsversuche ohne Erfolg: Hydrosulfit in Amylalkohol, Zinnchlorür und Salzsäure in Amylalkohol oder Äthylalkohol oder Eisessig. Einzig brauchbar hat sich die Reduktion mit Zinkstaub in viel Äthylalkohol in Gegenwart einiger Tropfen Eisessig erwiesen.

2 g Farbstoff werden in 200 ccm Alkohol und einigen Tropfen Eisessig mit 0,5 g Zinkstaub gekocht, wobei nach ca. 30 Min. Entfärbung das Ende der Reduktion anzeigt[4]. Es wird vom Zinkstaub abfiltriert

[1] Friedl. IX (1908), 322. [2] Ber. 29 (1896), 1446.

[3] Diss. Ziegler E. T. H. Zürich 1928; Helv. Chimica Acta 1928, 746. Siehe auch A. H. Burr und F. M. Rowe, Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists 1928, 205.

[4] Analog lassen sich das Elsässergrün (Eisenlack des Nitroso-β-Naphthol) und die Lackfarbstoffe des D. R. P. 467423 (J. G., Eisenlacke von Isonitrosoacetessigaryliden) reduzieren, doch verwendet man oft mit Vorteil Salzsäure statt Essigsäure.

und die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei ein weißer Niederscl ausfällt. Derselbe wird aus Eisessig umkristallisiert und an Hand Smp. als ein Pyrazinderivat erkannt. In der Lösung befindet sich n die zweite Komponente, die sich infolge der Kondensationsfähigkeit Phenanthrenchinon als ein o-Diamin erweist. Es wird also ein Teil Lösung mit Phenanthrenchinonbisulfitlösung erwärmt, wobei das bildende Phenanthrazin ausfällt und an Hand des Smp. und des sorptionsspektrums der schwefelsauren Lösung identifiziert wird.

Aus der Reduktionslösung des Hansagelb R fällt beim Verdün mit Wasser kein Pyrazinderivat aus, dagegen färbt sich die Lösung mählich rot und es bildet sich ein roter Niederschlag, der sich in Alka violett löst. Sowohl der Smp. als auch das Spektrum der alkalisc Lösung deuten auf Rubazonsäure, dem Oxydationsprodukt von 1-Phe 3-methyl-4-amino-5-pyrazolon.

Laut Analyse haben die 6 untersuchten Handelsmarken folge Konstitution:

Hansagelb	G	Smp. 256°	3-Nitro-4-toluidin - Acetessiganilid,
,,	GA	Smp. 256°	identisch mit Marke G,
,,	3 G	Smp. 242°	4-Chlor-2-nitranilin - Acetessiganilid,
,,	5 G	Smp. 204°	2-Nitranilin - Acetessiganilid,
,,	10 G	Smp. 251°	2-Nitro-4-chloranilin - Acetessig-2-chloranilid,
,,	R	Smp. 228°	2, 5-Dichloranilin - 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Die lasierenden Marken sind identisch mit den gewöhnlichen Mark Die größere Transparenz rührt offenbar von anderer Verteilung l

Die Farbstoffe werden durch Kupplung der Nitramine mit Acetessigsäurearylamiden in essigsaurer oder neutraler Lösung l gestellt und an Hand der Smp. deren Identität mit den Handelsmar festgestellt.

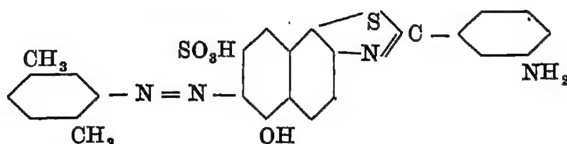
12. Siriusgelb RR[1].

2 g des technischen Farbstoffes werden mit 10 g Jodwasserst säure vom sp. G. 1,7 und 2 g rotem Phosphor während 20 Stun auf 230° erhitzt, wobei man ein braunes Produkt erhält. Man sp dieses in ein Becherglas, macht mit Ammoniak eben alkalisch filtriert. Das Filtrat ist gelb, also geht unveränderter Farbstoff w Der Rückstand ist ein braungelbes Pulver, das man durch einmali Umkristallisieren aus Alkohol unter Zugabe von etwas Blutkohle vollkommen farblosen Nädelchen erhält. Diese zeigen in Alko

[1] Diss. H. Hauser E. T. H. Zürich 1928; Helv. Chim. Acta 1928, 204.

prachtvoll violette Fluoreszenz; beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fällt ein amorphes, farbloses Produkt aus, das sich in verdünntem Ammoniak nicht löst, es ist demnach keine Sulfosäure. Auf Zusatz von einem Tropfen konz. Salzsäure zur alkoholischen Lösung tritt unter Bildung eines Chlorhydrates intensive Gelbfärbung ein; dasselbe geschieht auch beim Dehydrothio-p-toluidin. Der Smp. des Reduktionsproduktes liegt bei 191^0, also gleich hoch wie derjenige des Dehydrothiotoluidins. Die Mischprobe mit demselben schmilzt ebenso bei 191^0. Damit ist bewiesen, daß das Siriusgelb RR zum größten Teil aus Chloramingelb besteht.

13. Diazobrillantscharlach 3 B extra.



15 g des Handelsproduktes werden durch Umfällen gereinigt und dann in 300 ccm Wasser mit Hydrosulfit reduziert. Die durch Zusatz von Soda schwach alkalisch gemachte, gelbe Reduktionslösung wird heiß filtriert und erkalten gelassen. Da sich dabei nichts ausscheidet, die Lösung aber ziemlich stark basisch riecht, wird sie im Apparat von Kutscher und Steudel während 10 Stunden mit Äther extrahiert.

Der ätherische Extrakt wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther verdunstet. Es bleibt ca. 1 g eines braunen, stark basisch riechenden Öles zurück. Ein Tropfen desselben wird diazotiert und mit R-Salz gekuppelt:

$$\lambda_{H_2O} = 535,\ 496\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{C_2H_5OH} = 527,\ 496\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{H_2SO_4} = 543,\ 511\ \mu\mu.$$

Die Absorptionsspektren stimmen am besten überein mit denjenigen der Farbstoffe aus m- und p-Xylidin, eventuell kann als Base auch o- oder p-Toluidin in Frage kommen.

Vergleich der Sprektren mit dem mit Doppelspalt versehenen Spektroskop:

Lös. in H_2SO_4: Farbstoff aus p-Xylidin absorbiert etwas höher (Absorptionsbanden nach Rot verschoben), derjenige aus m-Xylidin eine Spur höher. Die Farbstoffe aus den Toluidinen absorbieren merklich tiefer (Absorptionsbanden nach Blau verschoben) zudem ist der Abstand zwischen den beiden Banden größer; die Toluidine scheiden also aus.

Lös. in C_2H_5OH: Die Farbstoffe aus beiden Xylidinen absorbiergleich wie der unbekannte Farbstoff.

Lös. in H_2O: Der p-Xylidinfarbstoff absorbiert eine Spur höher, derjenige aus m-Xylidin noch etwas höher.

Aus der spektroskopischen Bestimmung geht somit hervor, daß die gesuchte Base entweder m- oder p-Xylidin ist. Die Abweichungen liegen durchaus innerhalb der Fehlergrenze, besonders da der Farbstoff aus der unbekannten Base noch unrein ist.

Die Frage, ob m- oder p-Xylidin wird entschieden durch das Benzoylderivat.

Benz-m-xylidid Smp. 192°,
Benz-p-xylidid Smp. 140°,

Benzoylderivat der unbekannten Base Smp. 135°,

Mischprobe mit Benz-p-xylidid Smp. 137°.

Die ausgeätherte Lösung wird angesäuert, wobei ein schleimiger, gelbbrauner Niederschlag ausfällt. Das gelbbraune Pulver ist ziemlich beständig und läßt sich diazotieren und mit R-Salz kuppeln

$$\lambda_{H_2O} = 524,\ 491\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{H_2SO_4} = 538,\ 503\ \mu\mu.$$

Die Kupplungskomponente ist also das m-Aminophenylthiazol der Aminonaphtholsulfosäure 2, 5, 7.

Die Absorptionsspektren des synthetisierten Farbstoffes stimmen mit denjenigen des Handelsproduktes überein

$$\lambda_{H_2O} = 550{,}5\ \ 511\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{C_2H_5OH} = 589\ \ ,\ 502\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{H_2SO_4} = 559\ \ ,\ 520\ \mu\mu,$$

ebenso ist die Fluoreszenz im Lichte der Uviollampe bei beiden Produkten gleich.

Die wichtigeren Werke, die zur Abfassung dieser Zusammenstellung benutzt wurden.

1. Friedländer, Paul: Fortschritte der Teerfarbenindustrie Band I—XV. 1877—1928. Berlin: Julius Springer 1920—1928.
2. Winther, Adolf: Patente der organischen Chemie. 1877—1905.
3. H. E. Fierz-David: Künstliche organische Farbstoffe, Bd. III der Technologie der Textilfasern von R. O. Herzog. Berlin: Julius Springer 1926.
4. H. E. Fierz-David: Grundlegende Operationen der Farbenchemie. 1924.
5. Green, Arthur: The Analysis of Dyestuffs. 1920.
6. Schultz, Gustav: Farbstofftabellen. 1914/20.
7. Colour, Index: herausgegeben von der Soc. of Dyers and Colourists. 1924.
8. Formanek, Jaroslav: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1908—1927.
9. Täuber und Normann: Die Derivate des Naphthalins. 1896.
10. Allen: Commercial Organic Analysis, Vol. VI. 1928.
11. Beilstein, F.: Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Berlin: Julius Springer 1918—1929.
12. Richter, M. M.: Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl. 1910.
13. Stelzner, Robert: Literaturregister der organischen Chemie. 1911—21.
14. Lange, Otto: Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation.
15. Houben, J.: Die Methoden der organischen Chemie. 1921/24.
16. Davidson, A.: Intermediates for Dyestuffs. 1926.
17. Ullmann, Fritz: Enzyklopädie der technischen Chemie. 1914.
18. Ruggli, Paul: Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse. 1925.
19. Kempf-Kuster: Schmelzpunktstabellen. 1928.
20. Gnehm v. Muralt: Taschenbuch für die Färberei. 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1924.
21. Georgievics, Georg: Handbuch der Farbenchemie. 1922.
22. Goppelsroeder, Friedr.: Kapillaranalyse. 1901/10.

Sachverzeichnis.

Mikroaufnahmen von Anilin- und Naphthylaminsulfosäuren.

(Aufgen. im Techn. Chem. Laborat. der E. T. H. Zürich durch die Herren Schlittler und Wunderly.)



Abb. 1. o-Anilinsulfosäure (Orthanilsäure), aus Wasser. Die Nadeln, eine labile Form, lagern sich beim Impfen in Tafeln um. (Abb. 1—4 sind Dunkelfeldaufnahmen bei 64facher Vergrößerung.)



Abb. 2. o-Anilinsulfosäure, beide] nebeneinander.







Abb. 5. m-Anilinsulfosäure (Metanilsäure).

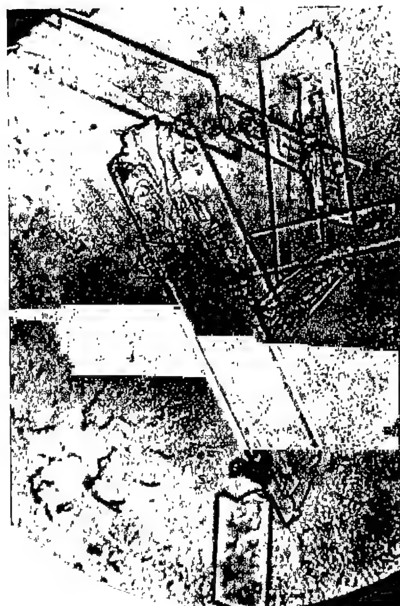


Abb. 6. 1,4-Naphthylaminsulfosä (Naphthionsäure) aus Alkohol, Vergrößerung 9







Abb. 9. 1,7-Naphthylaminsulfosäure (Cleve Säure 1,7), Vergrößerung 38fach



Abb. 10. 1,8-Naphthylaminsulfo (Peri-Säure), Vergrößerung 146fach.



Abb. 11. 2,6-Naphthylaminsulfosäure



Abb. 12. 2,8-Naphthylaminsulfo

